Über die Reaktion von Pyrylium- und Thiapyryliumsalzen mit sekundären Aminen in Aldehyden und Ketonen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Alberto González Dörner
aus Berlin

Marburg/Lahn 1969

E. Symon · Foto-Druck · 355 Marburg/L. · Friedrichstr. 3

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534905_0039

Über die Reaktion von Pyrylium- und Thiapyryliumsalzen mit sekundären Aminen in Aldehyden und Ketonen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Alberto González Dörner
aus Berlin

Marburg/Lahn 1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn als
Dissertation angenommen am: 19.6.69

Tag der mündlichen Prüfung am: 2. Juli 1969

Berichterstatter : Professor Dr. K. Dimroth
Mitberichterstatter : Professor Dr. W. Kirmse

Meinen Eltern und meiner
Frau in Dankbarkeit
gewidmet

"Vervielfältigt mit Unterstützung des Deutschen
Akademischen Austauschdienstes"

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

THEORETISCHER TEIL

I. Problemstellung 1

II. Reaktionen von Pyryliumsalzen mit sek. Aminen 2

III. Eigene Versuche 5

a) Aufklärung des Hauptproduktes 5

b) Strukturvorschlag für die Verbindung vom Schmelzpunkt 186° 15

IV. Untersuchung der Reaktion unter verschiedenen Bedingungen 24

a) Amine 24

b) Konzentrationen 25

c) Reaktionszeiten 26

d) Reaktionen mit verschiedenen substituierten Pyryliumsalzen 26

1. Reaktion von 2,4,6-Tris-(4-chlorophenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat 27

2. Reaktion von 2,6-Di-(4-chlorophenyl)-4-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat 29

3. Reaktion von 2,4-Di-(4-chlorophenyl)-6-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat 33

4. Reaktion von 2,6-Diphenyl-4-(4-chlorophenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat 35

5. Reaktion von 2-(4-Chlorophenyl)-4,6-diphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat 38

6. Reaktion von 2,4,6-Tris-(4-methoxyphenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat 42

Seite

7. Reaktion von 2,6-Di-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat 44

8. Reaktion von 2,4-Di-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat 48

9. Reaktion von 2,6-Diphenyl-4-(4-methoxyphenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat 50

V. Zum Mechanismus der Reaktion 55

VI. Durchfürung der Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln 61

a) Hexadeuteroaceton 61

b) Butanon 62

c) Acetophenon 65

d) Acetaldehyd 66

e) Propionaldehyd 66

VII. Reaktion von 2,3,4,6-Tetraphenyl- und Pentaphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat 69

a) Reaktion mit Diäthylamin in Aceton 69

b) Reaktion mit Diäthylamin in Propionaldehyd 72

c) Reaktion mit Diäthylamin in Butanon 74

VIII. Reaktion von Thiapyryliumsalzen mit Diäthylamin in Aceton 75

a) Reaktion von 2,4,6-Triphenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat 76

b) Reaktion von 2,4,6-Tris-(4-methoxyphenyl)-thiapyrylium-tetrafluoroborat 76

Seite

c) Reaktion von 2,4-Di-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl- und 2,6-Di-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat 77

d) Reaktion von 2,3,4,6-Tetraphenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat 78

e) Reaktion von Pentaphenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat 79

IX. Zum Mechanismus der Reaktion von Thiapyryliumsalzen 79

EXPERIMENTELLER TEIL

Beschreibung der Versuche 84

1. Reaktion von 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat 84

1.1. Reaktionen vom 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit verschiedenen sek. Aminen in Aceton 84

1.1.1. Mit Tris-(dimethylamino)-phosphin 84

1.1.2. Mit Tris-(diäthylamino)-phosphin 84

1.1.3. Mit Dimethylamin 85

1.1.4. Mit Diäthylamin 86

1.1.5. Mit Piperidin 86

1.1.6. Mit Diisobutylamin 86

1.1.7. Mit Diisopropylamin 87

1.2. Reaktion von 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit verschiedenen Konzentrationen an Diäthylamin 87

Seite

1.2.1. Verhältnis Pyryliumsalz zu Diäthylamin 1 : 0,1 87

1.2.2. Verhältnis Pyryliumsalz zu Diäthylamin 1 : 1 88

1.2.3. Verhältnis Pyryliumsalz zu Diäthylamin 1 : 2 88

1.2.4. Verhältnis Pyryliumsalz zu Diäthylamin 1 : 4 88

1.3. Reaktion von 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in verschiedenen Lösungsmitteln 89

1.3.1. In Hexadeuteroaceton 89

1.3.2. In Butanon 89

1.3.3. In Acetophenon 90

1.3.4. In Acetaldehyd 91

1.3.5. In Propionaldehyd 91

2. Darstellung von 2,4-Diphenyl-6-methyl-benzhydrol 92

3. Darstellung von 1-Methyl-3,9-diphenyl-fluoren 93

4. Reaktion von 2,4,6-Tris-(4-chlorophenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton 93

5. Reaktion von 2,6-Di-(4-chlorophenyl)-4-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton 94

		Seite
6.	Reaktion von 2,6-Diphenyl-4-(4-chlorophenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton	95
7.	Reaktion von 2,4,6-Tris-(4-methoxyphenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton	95
8.	Reaktion von 2,6-Di-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton	96
9.	Reaktion von 2,6-Diphenyl-4-(4-methoxyphenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton	97
10.	Reaktion von 2,3,4,6-Tetraphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton	97
11.	Reaktion von 2,3,4,6-Tetraphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Butanon	98
12.	Reaktion von 2,3,4,6-Tetraphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Propionaldehyd	98
13.	Reaktion von Pentaphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton	99
14.	Reaktion von Pentaphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Butanon	99

Seite

15. Reaktion von Pentaphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Propionaldehyd 99

16. Reaktion von 2,3,4,6-Tetraphenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton 100

17. Reaktion von Pentaphenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton 100

18. Reaktion von 2,4,6-Triphenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton 101

19. Reaktion von 2,4,6-Tris-(4-methoxyphenyl)-thiapyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton 101

20. Reaktion von 2,4-Di-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton 102

21. Reaktion von 2,6-Di-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton 102

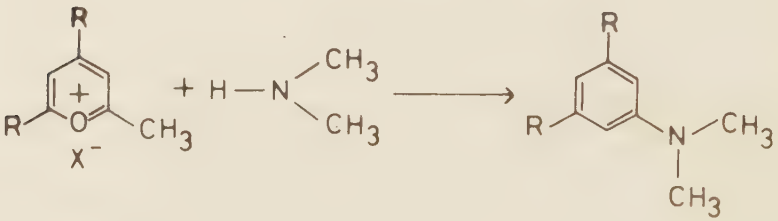
THEORETISCHER TEIL

I. Problemstellung

Den Ausgangspunkt für diese Arbeit bildete ein Versuch, 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Tris-dimethylaminophosphin umzusetzen. Ich hoffte hierbei, ähnlich wie bei der Reaktion von Pyryliumsalzen mit Trimethylol-phosphin, zu einem Derivat des Phosphabenzols (Phosphorins) zu gelangen. Als ich den Versuch durch Kochen in Aceton durchführte, erhielt ich zwei kristallisierte Verbindungen, die aber weder Phosphor noch Stickstoff enthielten. Offensichtlich handelte es sich um eine bis dahin unbekannte, neue Reaktion von Pyryliumsalzen. Als ich fand, daß anstelle von Tris-dimethylaminophosphin auch Dimethylamin und auch andere sek. Amine bei der Umsetzung des 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborats in Aceton zu den gleichen Reaktionsprodukten führt, habe ich mich dann mit der Aufklärung der Reaktionsprodukte und der Klärung über ihre Bildung befasst. Hiervon handelt diese Arbeit.

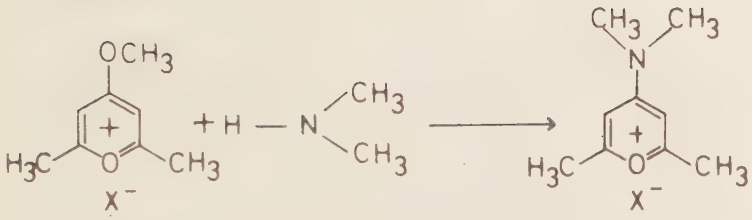
II. Reaktion von Pyryliumsalzen mit sekundären Aminen

Während tert. Amine in wässrigem Medium mit Pyryliumsalzen wie wässrige Laugen wirken, wobei unter Ringöffnung das ungesättigte Diketon - aus 2,4,6-Triphenyl-pyryliumsalz 1,3,5-Triphenyl-penten-2-dion-1,5 - entsteht, verläuft die Reaktion mit sek. Aminen je nach der Art des eingesetzten Pyryliumsalzes in verschiedener Weise:
O. Diels und K. Alder [1] erhielten aus 2,4-Di-(p-tolyl)-6-methyl-pyrylium-perchlorat mit Dimethylamin in Äther N,N-Dimethyl-3,5-di-(p-tolyl)-anilin.

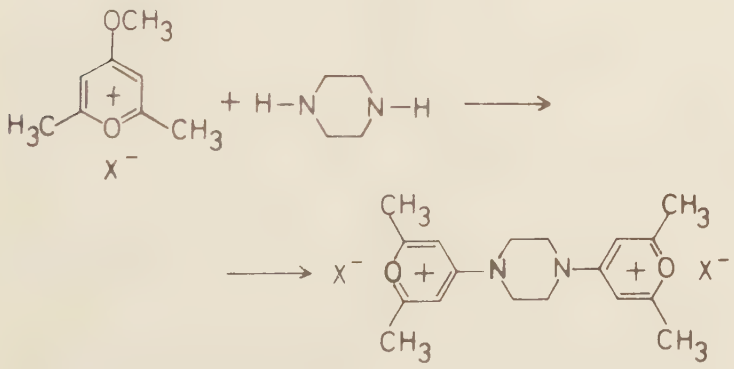


R = C_6H_4-CH_3

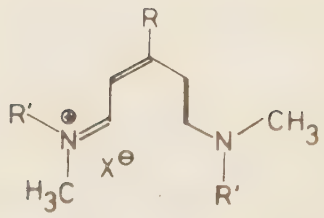
Diese Reaktion ist nur dann möglich, wenn Pyryliumsalze vorliegen, die in 2 bzw. 6-Stellung eine Methylgruppe tragen. Bei der Umsetzung von 2,6-Dimethyl-4-methoxy-pyrylium-perchlorat mit Dimethylamin fanden R.M. Anker und A.H. Cook [2] folgenden Reaktionsablauf:



In ähnlicher Weise erhielten sie durch Ersatz der Methoxygruppe von 2,6-Dimethyl-4-methoxy-pyrylium-perchlorat mit Piperazin ein zweifach, durch eine nucleophile Verdrängung der Methoxygruppe in Stellung 4, substituiertes Pyryliumsalz:

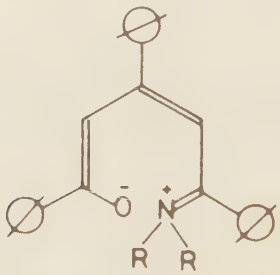


G. Köbrich [3] setzte 4-Alkyl-pyryliumsalze mit Dimethylamin bzw. mit N-Methylanilin um und erhielt Produkte folgender Struktur:



R = Alkyl
R' = $-CH_3$; $-C_6H_5$
$X^{\ominus} = ClO_4^{\ominus}$

R. Lombard et al. [4),5)] konnten bei der Reaktion von 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit einem grossen Überschuß an sek. Aminen unter schonenden Bedingungen ein kristallines Produkt isolieren, dem sie folgende Betainstruktur zuschrieben:



W. Schroth und G. Fischer [6)] bestätigten diese Struktur mittels unabhängiger Synthese. Mit Säuren erhält man hieraus das Pyryliumsalz zurück.

III. Eigene Versuche

Mit keiner dieser Reaktionen zeigte die von mir beobachtete Umsetzung eine Analogie. Ich fand beim Kochen des 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborates in Aceton nach Zugabe von Diäthylamin ein Gemisch mehrerer Produkte, das chromatographisch durch Adsorption an Silicagel aufgetrennt werden konnte.
Folgende vier Verbindungen wurden isoliert:
Diäthylamonium-tetrafluoroborat, dessen Schmelzpunkt 168° mit den von I.G. Pyss und D.B. Donskaya [7] veröffentlichten übereinstimmt. Das IR-, NMR- sowie Massenspektrum bestätigten das Ergebnis.
Benzoesäure, die aufgrund ihres Schmelzpunktes sowie IR-spektroskopisch identifiziert wurde.
2,5-Diphenyl-toluol [8], das durch Analyse, IR-, NMR- und Massenspektrum sowie seines Schmelzpunktes 131° identifiziert werden konnte.
Eine farblose kristallisierte Verbindung vom Schmp. 186°, deren Elementaranalyse und massenspektrometrisch ermitteltes Molgewicht die Summenformel $C_{26}H_{20}O$ ergab. Sie bildete das Hauptprodukt und entstand, bezogen auf das eingesetzte Pyryliumsalz in 45 bis 50%iger Ausbeute.

a) Aufklärung des Hauptproduktes

Das IR-Spektrum (Abb. 1) der Verbindung vom Schmp. 186°

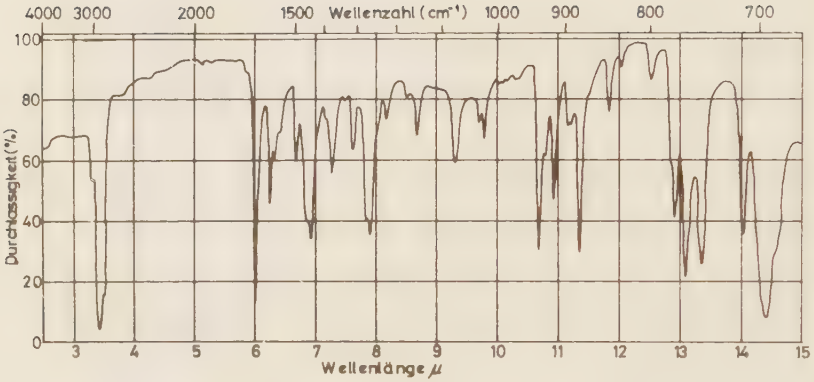


Abb. 1: IR-Spektrum vom Hauptprodukt (1)in Nujol

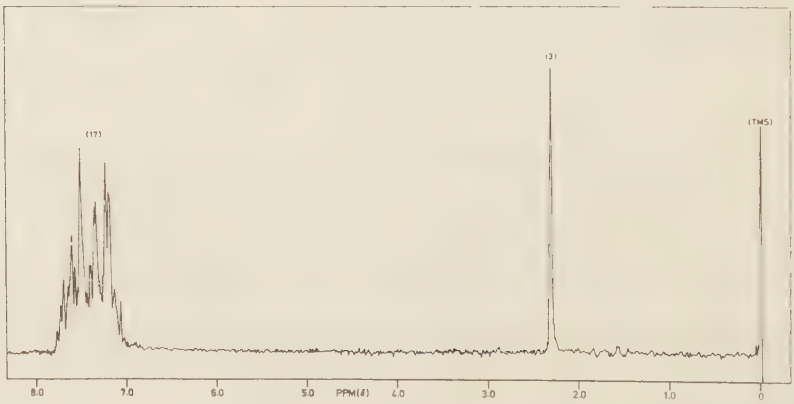


Abb. 2: NMR-Spektrum vom Hauptprodukt (1)

zeigt eine starke Bande bei 1660 cm^{-1}, was für eine Carbonylbande spricht. Darüber hinaus findet man die typischen Absorptionsbanden, wie sie bei Aromaten auftreten und die CH-Banden.

Im NMR-Spektrum (Abb. 2) tritt neben einem Multiplett von Protonen, die aromatischen Ringen angehören müssen, ein scharfes Signal bei 2,33 ppm (δ) auf. Das Verhältnis der Integrale beträgt 17 : 3.

Das Massenspektrum (Abb. 3) zeigt den Molekülpeak bei 348 m/e neben einer Reihe von charakteristischen Bruchstücken, von denen viele relativ einfach zu deuten sind.

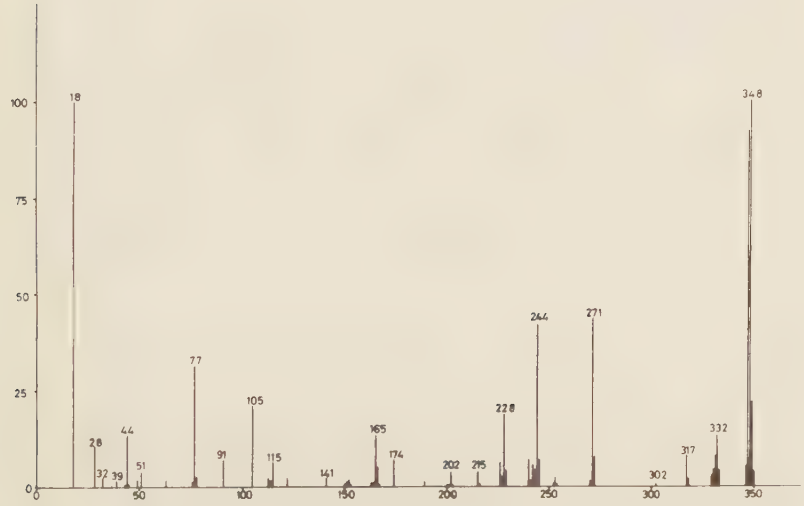


Abb. 3: Massenspektrum vom Hauptprodukt (1)

Der Molekülpeak bestätigt die Summenformel $C_{26}H_{20}O$. Zunächst habe ich versucht, die Carbonylfunktion auf chemischem Wege durch Bildung eines 2,4-Dinitrophenylhydrazons nachzuweisen. Ich konnte aber keine Umsetzung erzwingen und erhielt das Ausgangsmaterial zurück. Als ich jedoch die Verbindung vom Schmp. 186° mit Lithiumaluminiumhydrid behandelte, erhielt ich einen Alkohol der bei 103-104° schmilzt. Im IR-Spektrum (Abb. 4) war

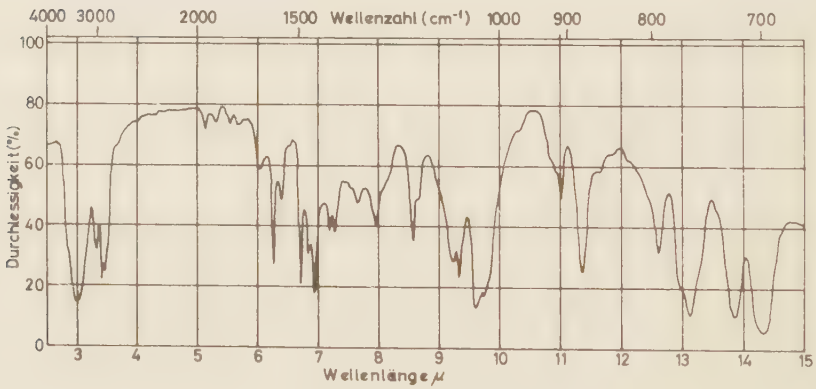


Abb. 4: IR-Spektrum vom Alkohol (5) in Nujol

die Carbonylbande verschwunden und dafür eine neue Bande bei 3300 cm^{-1} aufgetreten, die der OH-Frequenz zukommen muß. Auch das Massenspektrum dieses Hydrierungsproduktes (Abb. 5) zeigt die Zunahme von zwei Masseneinheiten mit 350 m/e im Molekülpeak.

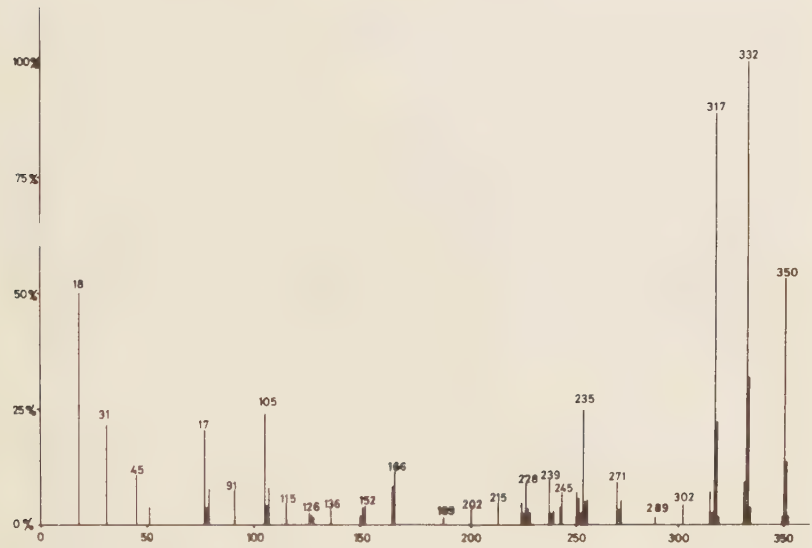


Abb. 5: Massenspektrum vom Alkohol (5)

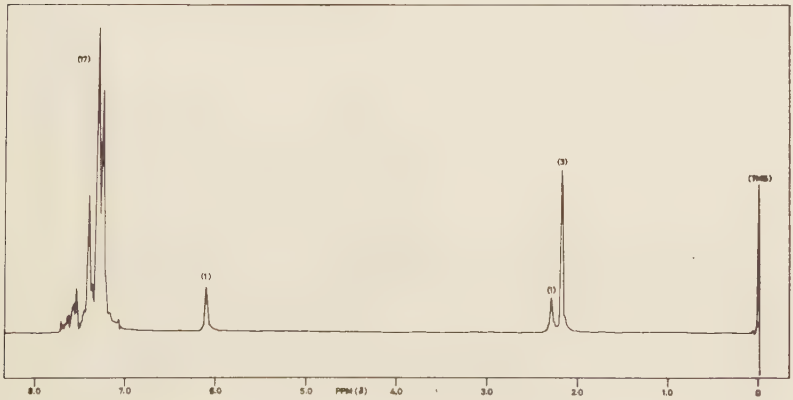


Abb. 6: NMR-Spektrum vom Alkohol (5)

Im NMR-Spektrum (Abb. 6) sind zwei neue Signale aufgetreten, die für die Bildung eines sekundären Alkohols sprechen, wobei keine benachbarte CH-Gruppe zur CHOH-Gruppe vorliegt da keine Kopplung auftritt.
Erhitzt man das Reduktionsprodukt (5) mit Jodwasserstoffsäure, so spaltet sich Wasser ab. Man erhält einen kristallisierten Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$, dessen Molekulargewicht wiederum durch den Molekülpeak im Massenspektrum (Abb. 7) nachgewiesen wird.

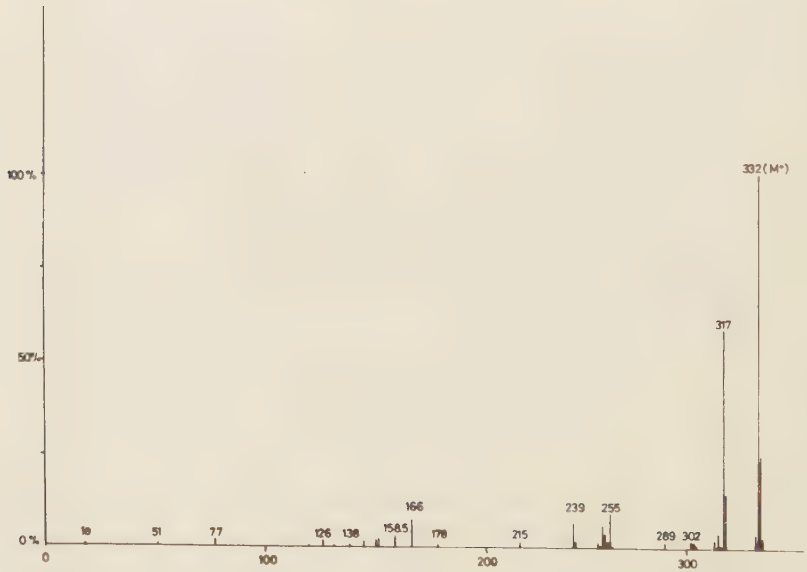


Abb. 7: Massenspektrum vom Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$ (6)

Aus dem IR-Spektrum (Abb. 8), das keine besonders charak-

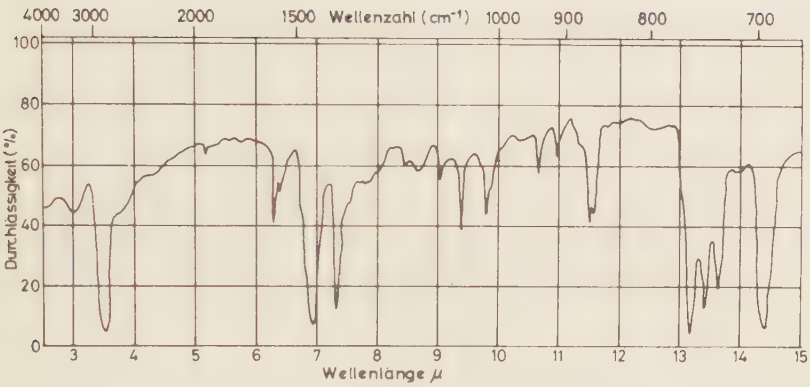


Abb. 8: IR-Spektrum vom Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$ (6)

teristischen Banden zeigt, lassen sich keine Schlüsse über die eingetretene Umsetzung ziehen.

Im NMR-Spektrum (Abb. 9) findet man außer dem Multiplett der 10 aromatischen Protonen zwischen 7 und 8,2 ppm (δ) und den 3 aliphatischen Protonen bei 2,17 ppm (δ) nur noch ein Signal der Intensität 1 bei 5,13 ppm (δ).

Die Verbreitung des aromatischen Multipletts gegenüber dem des Alkohols deutet auf eine starke Veränderung des Grundskeletts hin. Das Signal bei 5,13 ppm (δ) könnte einem Fluorenproton am Kohlenstoffatom 9 zugeordnet werden, obwohl dieses beim Fluoren selbst bei höherem Feld (3,76 ppm (δ)) ähnlich wie bei Diphenylmethan (3,92 ppm (δ)) liegt. Da es sich jedoch um ein tertiäres

H-Atom am Kohlenstoffatom 9 handeln muß, ist zum Vergleich Triphenylmethan heranzuziehen, bei dem das Resonanzsignal des aliphatischen Protons bei 5,54 ppm (δ) liegt. Die Verschiebung nach höherem Feld für die von mir untersuchte Verbindung nach 5,13 ppm (δ) spricht dafür, daß nach H. Kessler, A. Moosmayer und A. Rieker [9] eine stärkere Einebnung der drei Substituenten eingetreten ist, was für ein 9-Phenylfluoren-Derivat der Fall sein müßte.

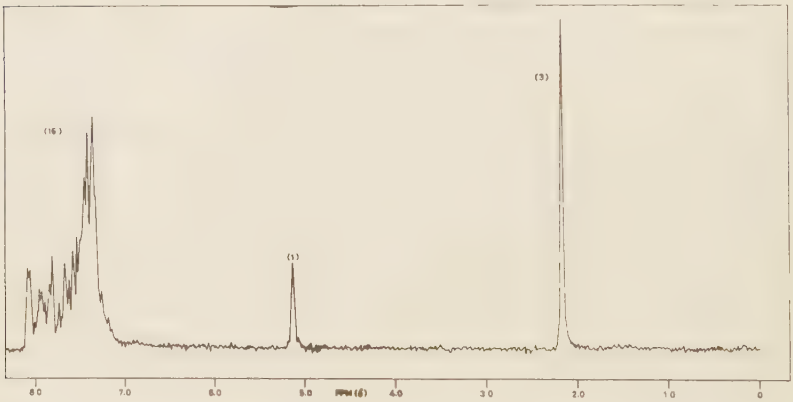


Abb. 9: NMR-Spektrum vom Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$ (6)

Schließlich sprechen auch die UV-Spektren für die Bildung eines Fluoren-Derivats bei der Wasserabspaltung des Reduktionsproduktes. Die Abb. 10 und 11 zeigen die große Ähnlichkeit des Spektrums von 1,3,9,9-Tetraphenylfluoren [10] mit meiner Verbindung.

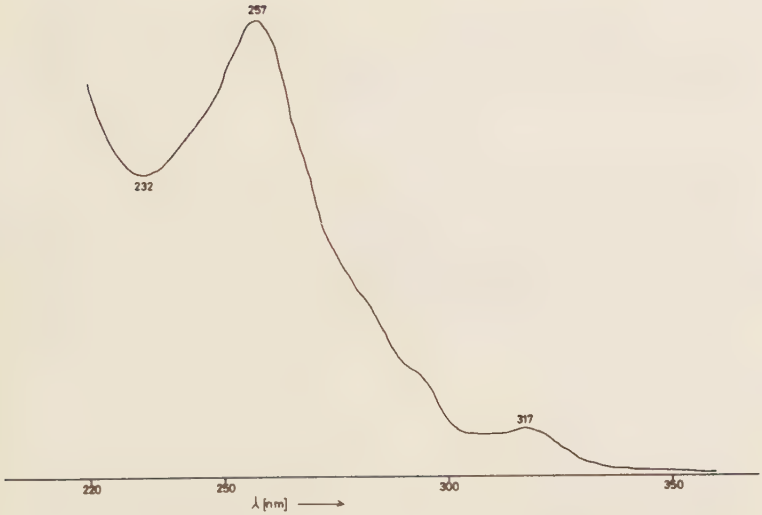


Abb. 10: UV-Spektrum von 1,3,9,9-Tetraphenylfluoren

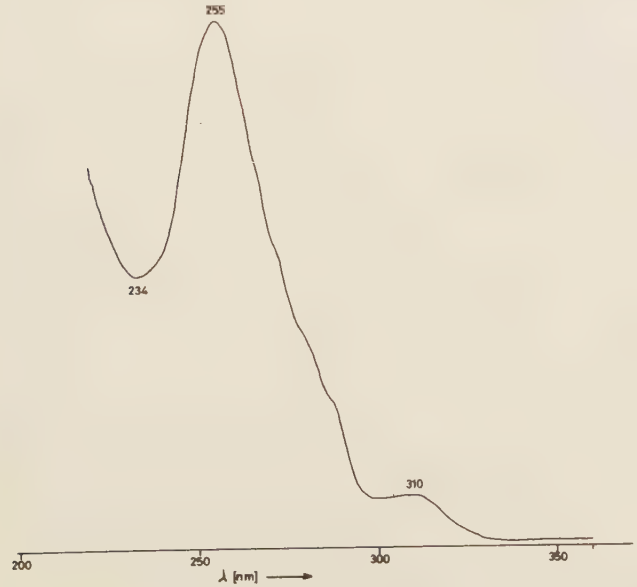
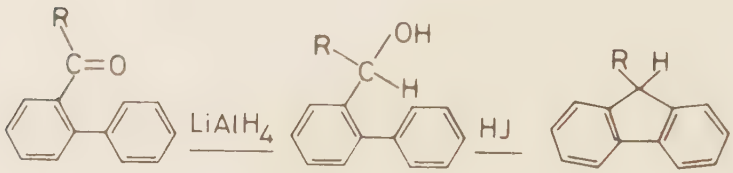


Abb. 11: UV-Spektrum vom Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$ (6)

Alle diese Daten lassen sich gut deuten, wenn man die folgende Teilformulierung annimmt:



R= $-C_6H_5$

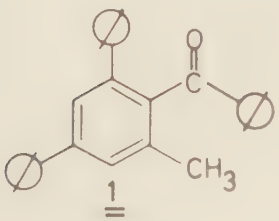
Hiermit stimmt auch überein, daß im Massenspektrum der Ausgangsverbindung (Abb. 3) ein Bruchstück der Masse 105 gefunden wird, das der Benzoylgruppe entspricht. Ferner ist bekannt, daß solche Benzophenon-Derivate [11),12),13),14)] nicht mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin reagieren, was mit meinen Beobachtungen übereinstimmt. Aus dem Massenspektrum der Ausgangsverbindung und der anderen Reaktionsprodukten läßt sich ferner entnehmen, daß ein Phenylrest (77) und eine Methylgruppe (15) vorzuliegen scheinen. Die NMR-Absorption bei 2,33 ppm (δ) mit der erwarteten Intensität stützt die Bildung des 1-Methyl-3,9-diphenylfluoren.

Ich habe dann versucht die Methylgruppe auch auf chemischem Wege nachzuweisen, indem ich die Verbindung $C_{26}H_{20}O$ mit Chromsäure/Schwefelsäure oxydiert habe. Ich konnte hierbei jedoch nur Benzoesäure isolieren.

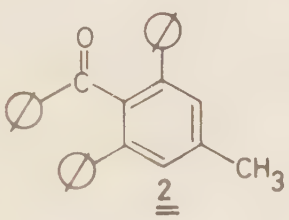
Oxydiert man dagegen mit Salpetersäure im Bombenrohr, dann erhält man die erwartete Carbonsäure $C_{26}H_{18}O_3$ vom Schmp. 240°.

b) Strukturvorschlag für die Verbindung vom Schmp. 186°

Alle die geschilderten Angaben führen zu einer Verbindung, die entweder die Konstitution (1) oder (2) hat.

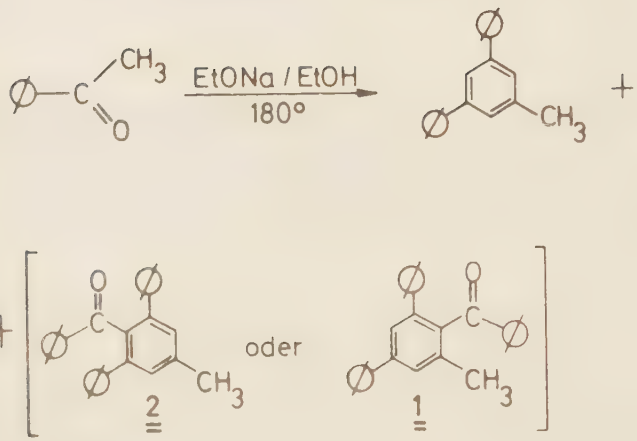


1



2

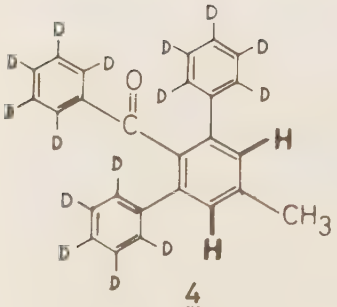
Eine Verbindung mit gleicher Summenformel und demselben Schmelzpunkt ist bereits von C. Gastaldi [8] beschrieben worden. Später hat H. Meerwein [15] diese Umsetzung zu deuten versucht. C. Gastaldi hat auch ein Oxydationsprodukt hergestellt, das mit der von mir dargestellten Carbonsäure vom Schmp. 240° übereinstimmt. Desgleichen gibt er an, daß er mit Chromschwefelsäure nur Benzoesäure isolieren konnte, was ebenfalls meinen Beobachtungen entspricht. Um ganz sicher vergleichen zu können, habe ich die in der Literatur beschriebene Verbindung nach der von C. Gastaldi angegebenen Vorschrift [8] synthetisiert:



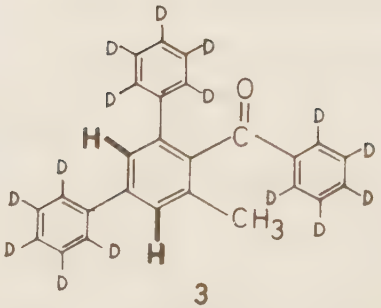
Alle Eigenschaften, insbesondere auch die IR- und NMR-Spektren stimmen mit denen der von mir gefundenen Verbindung überein.

Eine sichere Entscheidung, ob es sich bei der Verbindung um die unsymmetrische Konstitution (1) oder die symmetrische Struktur (2) handelte, konnte aber früher nicht getroffen werden. Auch meine Versuche ließen diese Frage offen. Die Entscheidung zwischen den beiden war aber deswegen von grundlegender Bedeutung, weil sie Auskunft geben konnte über die Bildung der Verbindung aus dem Pyryliumsalz: Nur bei der Richtigkeit der Konstitution (1) stehen die drei Phenylreste so, wie sie im 2,4,6-Triphenyl-pyryliumsalz vorkommen. Ist jedoch (2) die

richtige Konstitution, dann muß bei ihrer Synthese entweder eine Rückspaltung des Pyryliumsalzes unter dem Einfluß des sekundären Amins eingetreten sein oder ein Reaktionsmechanismus ablaufen, bei dem zwei Moleküle der Pyryliumsalze miteinander in Reaktion getreten sind. Die Entscheidung zwischen den Konstitutionen (1) und (2) wollte ich mit Hilfe der NMR-Spektroskopie treffen. Da 2,4,6-Tris-(pentadeuteriophenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat relativ leicht zugänglich ist, versuchte ich die (1) bzw. (2) entsprechenden, in den Phenylsubstituenten vollständig deuterierten Verbindungen (3) bzw. (4) herzustellen. Tatsächlich erhielt ich aus dem deuterierten Pyryliumsalz durch Umsetzung mit Diäthylamin in Aceton eine der Verbindung vom Schmp. 186° völlig analoge Substanz. Bei ihr sollten nur noch zwei aromatische Protonen neben den drei Protonen der Methylgruppe im NMR-Spektrum zu finden sein. Da nur (4) bzw. (2) eine symmetrische Struktur besitzt, bei der die beiden H-Atome des zentralen Ringes sich in der gleichen chemischen Umgebung befinden, sollte auch nur bei dieser Verbindung ein einziges Signal für die aromatischen Protonen auftreten. Bei (3) wären dagegen für die beiden aromatischen Protonen zwei Signale zu erwarten.
Wie das NMR-Spektrum (Abb. 12) zeigt, findet man tatsächlich nur ein einziges scharfes Signal für die beiden Phenylprotonen, das bei 7,61 ppm (δ) liegt.



4



3

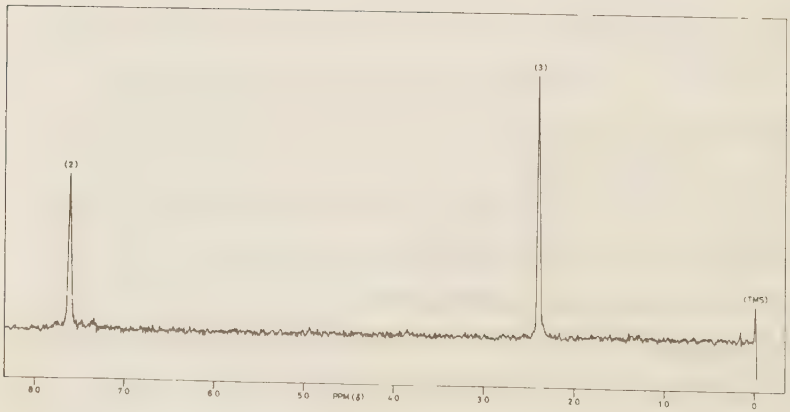


Abb. 12: NMR-Spektrum vom deuterierten Benzophenon-Derivat (3)

Das Methylprotonensignal liegt bei 2,33 ppm (δ) genau an der gleichen Stelle wie bei der nicht deuterierten Verbindung. Damit glaubte ich, daß die Entscheidung eindeutig zugunsten der symmetrischen Verbindung (4) bzw. (2) gefallen sei. Dieser Befund war nur dann zu erklären, wenn bei der Reaktion des sekundären Amins mit dem Pyryliumsalz eine tiefgreifende Änderung der Struktur eingetreten war. Versuche mit anderen Lösungsmitteln als Aceton, bei denen ich zunächst glaubte, die gleichen Reaktionsprodukte aufgefunden zu haben, bestärkten mich in der Hypothese, daß die Reaktion relativ komplizierter verlaufen müsse. Ich vermutete, daß zwei Pyryliumsalz-Moleküle miteinander reagiert haben würden, wobei nach der Addition von Diäthylamin aus dem einen Pyryliumsalz ein Enamin entstanden sei, das dann durch Verknüpfung an C-3 mit dem C-2 des zweiten Pyryliumsalzes ein Additionsprodukt geliefert hätte, aus dem schließlich über mehrere Schritte die Verbindung (2) entstanden sei.
Um diese Annahme zu prüfen, habe ich untersucht, ob bei der Umsetzung von zwei gleichzeitig vorhandenen Pyryliumsalzen ein "Austausch" von Arylgruppen eintritt. Hierzu habe ich die Reaktion mit Diäthylamin in Aceton mit einem etwa äquimolaren Gemisch aus 2,4,6-Tris-(4-methoxyphenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat und 2,4,6-Tris-(4-chlorophenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat ausgeführt. Das nicht weiter aufgetrennte Reaktionsgemisch wurde dann massenspektros-

kopisch untersucht. Es zeigte, daß hierbei kein "Austausch" von Arylgruppen eingetreten ist. Die beiden Diaryl-methyl-benzophenone enthalten entweder in allen drei Arylsubstituenten je eine Methoxygruppe oder je ein Chlor-Atom. Neben dem Molekülpeak des (4-Methoxy-benzoyl)-bis-(4-methoxy-phenyl)-toluols bei 438 m/e findet sich nur der Molekülpeak bei 451 m/e, der der Molekülmasse von (4-Chlorbenzoyl)-bis-(4-chlorophenyl)-toluol entspricht. Daneben finden sich die Massenpeaks für Bis-(4-methoxy-phenyl)-toluol bei 304 m/e, Bis-(4-chlorophenyl)-toluol bei 312 m/e, sowie die von 4-Methoxybenzoesäure bei 152 und 4-Chlorobenzoesäure bei 156 m/e. Da es nicht ganz auszuschließen war, daß die Reaktionsfähigkeit der beiden eingesetzten Pyryliumsalze so verschieden ist, daß sich zunächst nur das eine und dann erst das andere vollständig umgesetzt hat, habe ich den Versuch mit einem Gemisch aus 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat und dem 2,4,6-Tris-(pentadeuteriophenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat wiederholt. Wegen der sehr ähnlichen Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen müßte hier im Massenspektrum (Abb. 13) unter allen Umständen ein "Austausch" der Phenylreste festzustellen sein, wenn meine obige Annahme der Umarylierung von Phenylgruppen durch Rückspaltung des Pyryliumsalzes zurecht besteht. Dieses war aber nicht der Fall. Im Massenspektrum (Abb. 13) findet man die Molekülpeaks vom Diphenyl-ben-

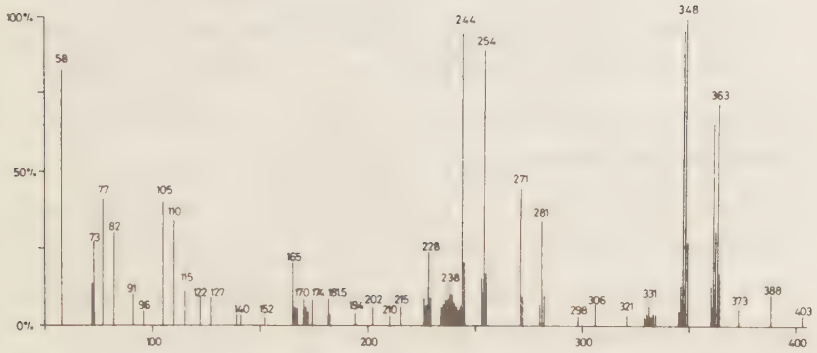


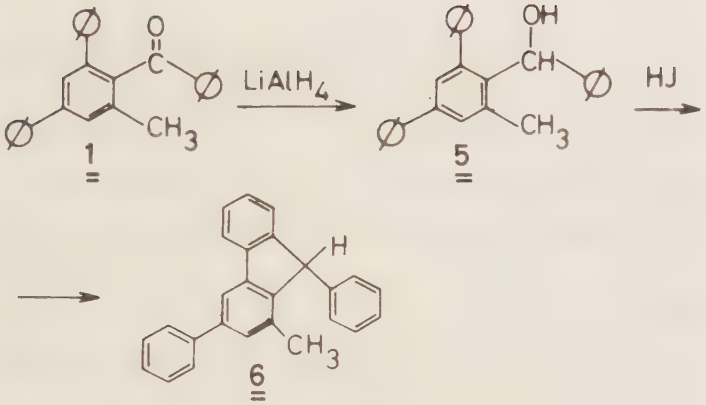
Abb. 13: Massenspektrum vom Reaktionsgemisch aus der Umsetzung von 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat und 2,4,6-Tris-(pentadeuteriophenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat

zoyl-toluol bei 348 m/e, vom Di-(pentadeuteriophenyl)-(pentadeuteriobenzoyl)-toluol bei 363 m/e, von 3,5-Diphenyltoluol bei 244 m/e, von 3,5-Di-(pentadeuteriophenyl)-toluol bei 254 m/e sowie der Benzoesäure bei 122 m/e und der Pentadeuteriobenzoesäure bei 127 m/e. Nicht zu finden sind die Molekülpeaks vom Diphenylbenzoyl-toluol mit einem Phenyl und gleichzeitig zwei Pentadeuterio-phenylresten bei 358 m/e, sowie des

Diphenyl-benzoyl-toluol mit zwei Phenylresten und einem Pentadeuterio-phenylrest bei 353 m/e.

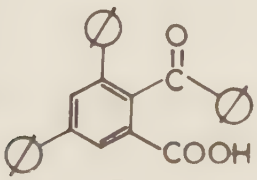
Aufgrund dieser Untersuchung kann der frühere aus dem NMR-Spektrum (Abb. 12) gezogene Schluß nicht richtig sein. Alles spricht dafür, daß in der bei 186° schmelzenden Verbindung das Grundgerüst des 2,4,6-Triphenylpyryliumsalzes erhalten geblieben ist und ihr damit die Konstitution des unsymmetrischen Stoffes (1) zukommt. Daß trotzdem kein Dublett für die beiden Protonen des zentralen Ringes auftritt, ist kein Beweis gegen diese Annahme. Man kennt eine Reihe von Fälle bei denen durch ein zufälliges Zusammenfallen der Resonanzfrequenzen nur ein einziges Signal, insbesondere für aromatische Protonen, gefunden wird.

Nach allen diesen Befunden kann kein Zweifel mehr bestehen, daß die bei 186° schmelzende Verbindung die unsymmetrische Konstitution (1), also 3,5-Diphenyl-2-benzoyl-toluol besitzt. Dieses gilt natürlich dann auch für die von C. Gastaldi [8] isolierte Verbindung sowie für seine Derivate: Reduktionsprodukt und Dehydratisierungsprodukt, deren auf Seite 14 geschilderte Teilformulierung jetzt vervollständigt werden kann.



1 = 5 = 6 =

Die bei der Salpetersäureoxydation entstehende Carbonsäure besitzt dann die Konstitution (7)



7 =

IV. Untersuchung der Reaktion unter verschiedenen Bedingungen

Bevor auf den Mechanismus der Bildung der beiden Reaktionsprodukte, 3,5-Diphenyl-toluol und 2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol, eingegangen wird, sollen einige Versuche beschrieben werden, die ich mit dem gleichen Pyryliumsalz und verschiedenen Aminen ausgeführt habe.

a) Amine

Die verschiedenen Aminen wurden in der Reihenfolge zunehmender sterischer Hinderung in die Reaktion eingesetzt, wobei in allen Fällen Aceton als Lösungsmittel verwendet wurde. Die Ausbeuten an 2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol und 3,5-Diphenyl-toluol werden in Tabelle I angegeben. Diese Ausbeuten sind in Bezug auf die eingesetzte Menge an 2,4,6-Triphenyl-pyryliumsalz berechnet. Aus diesen Daten kann man ersehen, daß mit zunehmender sterischer Hinderung des Amins die Ausbeuten an Benzoyl- und Toluol-Derivat sinken. Mit Diphenylamin wurde keine Umsetzung mehr erzielt. Beim Tris-(dimethylamino)-phosphin und Tris-(diäthylamino)-phosphin sind die Ausbeuten etwas geringer als beim Dimethylamin und Diäthylamin, da wahrscheinlich durch die Hydrolysenprodukte Nebenreaktionen eintreten.

T A B E L L E I

	Benzoyl-derivat	Toluol-derivat
Tris-(dimethylamino)-phosphin	49,4%	35,0%
Tris-(diäthylamino)-phosphin	46,0%	29,0%
Dimethylamin	49,6%	35,0%
Diäthylamin	47,0%	31,0%
Piperidin	46,0%	32,0%
Diisobutylamin	42,0%	25,0%
Diisopropylamin	15,8%	11,0%
Diphenylamin	--	--

b) Konzentrationen

Um auch einen Aufschluß darüber zu erhalten, ob die Ausbeuten an 2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol und 3,5-Diphenyl-toluol von dem Verhältnis Pyryliumsalz zu sek. Amin abhängig sind, wurde eine Versuchsreihe mit verschiedenen Konzentrationsverhältnissen von Diäthylamin und 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat in Aceton als Lösungsmittel durchgeführt. Dabei wurden die Molverhältnisse von Pyryliumsalz zu sek. Amin zwischen 1 : 0,1 und 1 : 10 variiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle II aufgeführt. An den Daten läßt sich erkennen, daß eine maximale Ausbeute an 2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol und 3,5-Diphenyl-toluol bei einem etwa 4-fachen Überschuß

der Base auftritt.

T A B E L L E II

Molverhältnis Salz/Base	Benzoylderivat	Toluolderivat
1:0,1	3,51%	5,2%
1:1	17,2%	16,6%
1:2	37,4%	30,0%
1:4	49,7%	31,0%
1:10	47,0%	31,0%

c) Reaktionszeiten

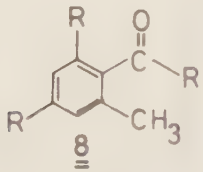
Eine Abhängigkeit der Ausbeuten von der Reaktionszeit, die zwischen 15 Minuten und 48 Stunden variiert wurde, konnte nicht festgestellt werden. Die Ausbeuten an 2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol und 3,5-Diphenyl-toluol ändern sich hierbei praktisch nicht.

d) Reaktionen mit verschiedenen substituierten Pyryliumsalzen

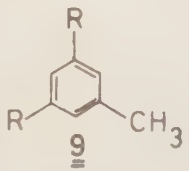
Die von mir gefundene Reaktion habe ich dann auf eine Reihe von anderen Pyryliumsalze übertragen, wobei sowohl symmetrisch als unsymmetrisch substituierte 2,4,6-Triaryl-pyryliumsalze eingesetzt wurden. Hierbei sind die analogen Reaktionen gefunden worden.

1. Reaktion von 2,4,6-Tris-(4-chlorophenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

Aus dieser Reaktion konnte ich in 50%iger Ausbeute eine Verbindung isolieren die bei 122-124° schmilzt. Das, dem Massenspektrum dieser Verbindung (Abb. 14) entnommene Molekulargewicht von 451 und die Ergebnisse der CHCl-Analyse ergaben die Summenformel $C_{26}H_{17}Cl_3O$ die der Formel (8) entspricht.



8



9

R=-C_6H_4-Cl

Der Beweis, daß dieser Substanz die Struktur von 2-(4-Chlorobenzoyl)-3,5-di-(4-chlorophenyl)-toluol (8) zukommt, wird durch die spektroskopischen Daten erbracht. Das schon erwähnte Massenspektrum (Abb. 14) zeigt einen Peak bei 111 m/e, der der Masse einer Chlorophenylgruppe entspricht. Bei 139 m/e ist der Peak des Chlorobenzoylrestes zu finden. Das NMR-Spektrum (Abb. 15) zeigt ein Multiplett (aromatische Protonen) zwischen 7,1 und 7,7 ppm (δ), dessen Intensität 14 ist und bei 2,31 ppm (δ) ein Singulett (Methylprotonen) mit der Intensität 3. Im IR-Spektrum (Abb. 16) findet man bei 1660 cm^{-1} eine starke Diarylketon-Bande.

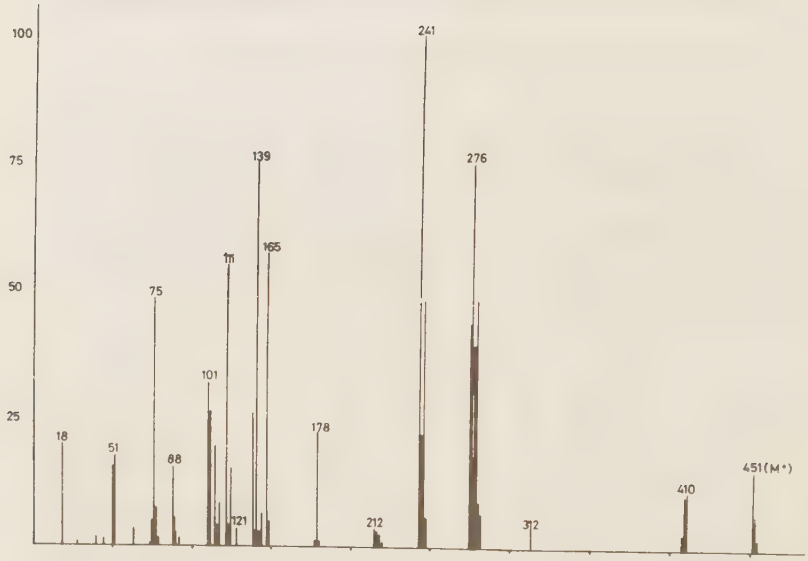


Abb. 14: Massenspektrum der Verbindung (8)

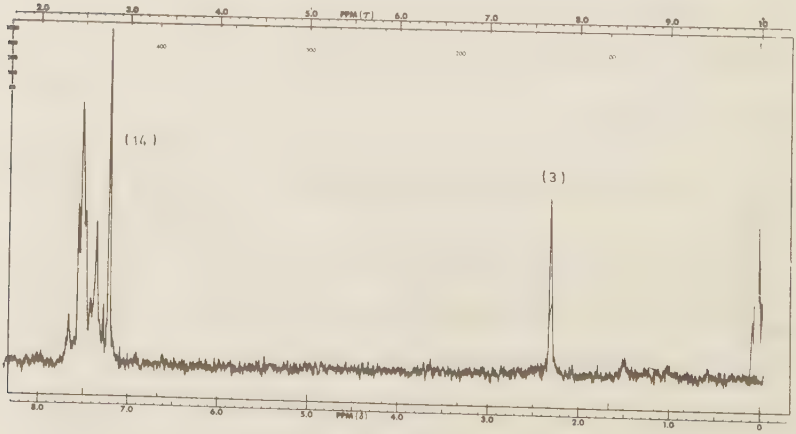


Abb. 15: NMR-Spektrum der Verbindung (8)

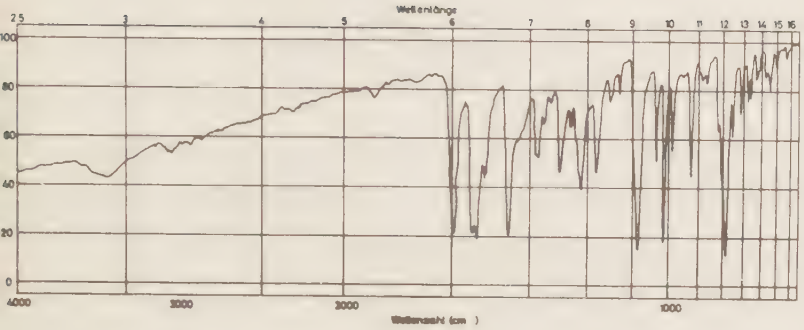


Abb. 16: IR-Spektrum der Verbindung (8)

Als Nebenprodukt erhielt ich in 36%iger Ausbeute, eine bei 175° schmelzende Verbindung, die sich als das bekannte 3,5-Di-(4-chlorophenyl)-toluol [16] (9) erwies.

2. Reaktion von 2,6-Di-(4-chlorophenyl)-4-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

Das bei 158° schmelzende Hauptprodukt dieser Umsetzung wurde in 44%iger Ausbeute isoliert.

Das Massenspektrum (Abb. 17) liefert ein Molekulargewicht von 416, das der Formel (10) entspricht.

Außer dem Molekülpeak findet man folgende: Bei 139 m/e (Chlorobenzoylrest), bei 111 m/e (Chlorophenylrest) und bei 77 m/e (unsubstituiertes Phenyl).

Im NMR-Spektrum (Abb. 18) ist ein Multiplett (aromatische

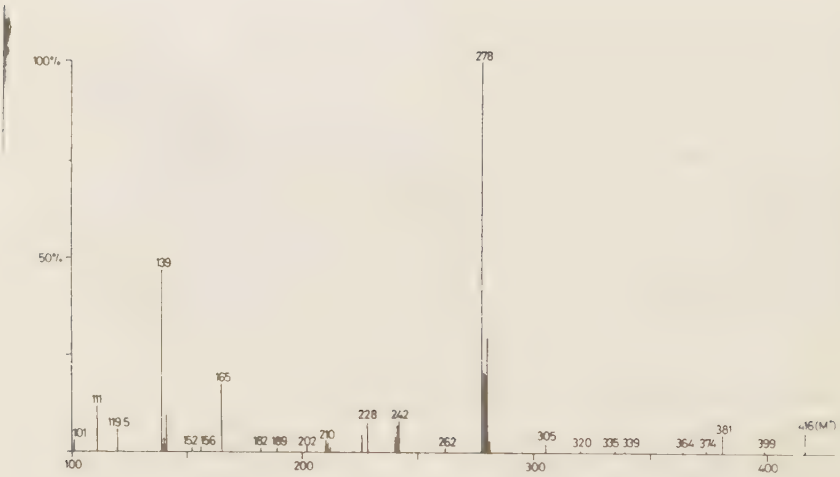


Abb. 17: Massenspektrum vom Hauptprodukt (10)

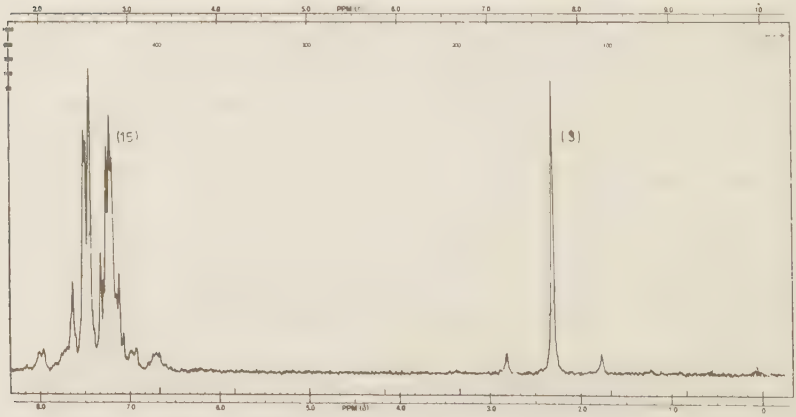
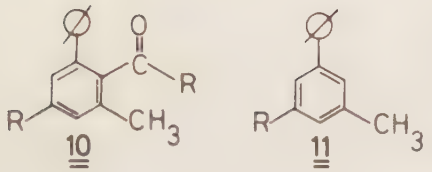


Abb. 18: NMR-Spektrum vom Hauptprodukt (10)



Protonen) zwischen 6,6 und 8,1 ppm (δ) zu sehen, das die relative Intensität 15, verglichen mit dem bei 2,31 ppm (δ) auftretenden Singulett der 3 Methylprotonen, besitzt.

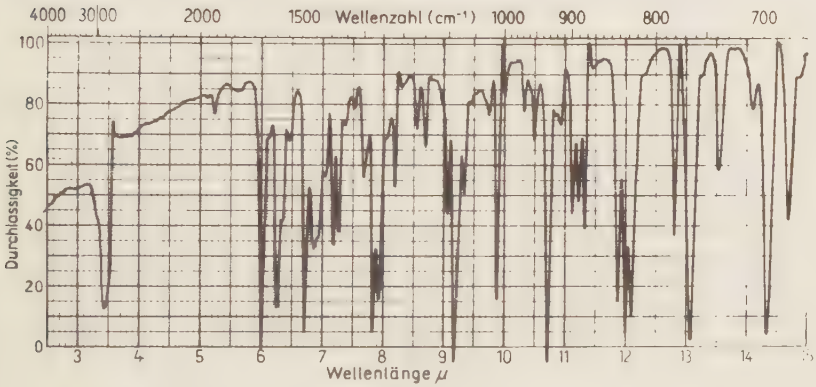


Abb. 19: IR-Spektrum vom Hauptprodukt (10)

Das IR-Spektrum dieses Hauptproduktes (Abb. 19) zeigt bei 1660 cm^{-1} die Banden der Diarylketone. Außerdem sind die Banden der mono- und disubstituierten Benzole zu sehen. Mit Hilfe dieser Daten konnte ich diesem Hauptprodukt die Struktur des 2-(4-Chlorobenzoyl)-3-phenyl-5-(4-chloro-

phenyl)-toluol (10) zuschreiben.

Als Nebenprodukt und in 27%iger Ausbeute erhielt ich eine bei 100 bis 101° schmelzende Substanz, die aufgrund ihrer spektroskopischen Daten als 3-(4-Chlorophenyl)-5-phenyl-toluol (11) identifiziert wurde.

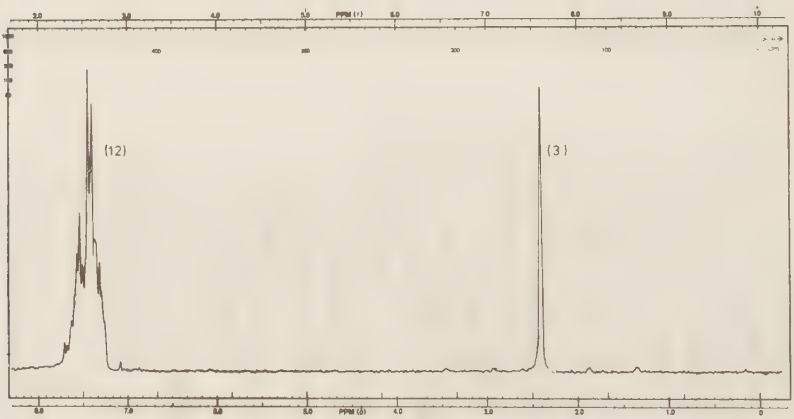


Abb. 20: NMR-Spektrum vom Nebenprodukt (11)

NMR-Spektrum (Abb. 20): Multiplett zwischen 7,2 und 7,7 ppm (δ) (12 Protonen), Singulett bei 2,4 ppm (δ) (3 Protonen).

IR-Spektrum (Abb. 21): Banden der mono- und disubstituierten Benzole.

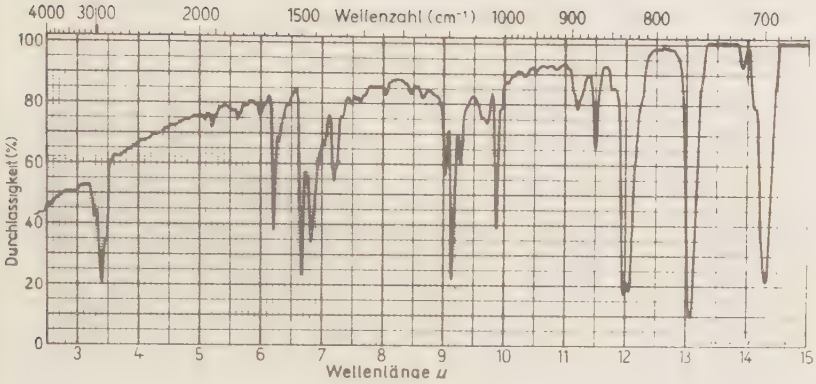
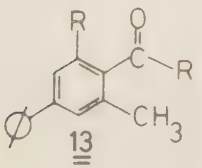


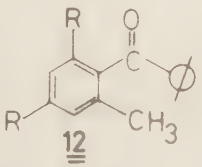
Abb. 21: IR-Spektrum vom Nebenprodukt (11)

3. Reaktion von 2,4-Di-(4-chlorophenyl)-6-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

Da in diesem Fall das Ausgangspyryliumsalz unsymmetrisch ist, war es mir nicht möglich im Voraus zu sagen, welche

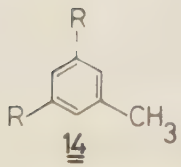


13

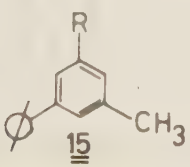


12

R=-C6H4-Cl



14



15

dieser vier Strukturen (12), (13), (14) und (15) sich als Haupt- und Nebenprodukte bilden würden.

Mit Hilfe der Massenspektroskopie sollte es möglich sein festzustellen, welche dieser vier Substanzen sich gebildet haben. Wenn (12) gebildet wird, sollte man im Massenspektrum einen Peak bei 105 m/e (Benzoylrest) finden, bei (13) sollte man einen Peak bei 139 m/e (Chlorobenzoylrest) finden und keinen bei 105 m/e.

Auch Strukturen (14) und (15) können leicht unterschieden werden, da sie verschiedene Molekulargewichte haben (312 und 278).

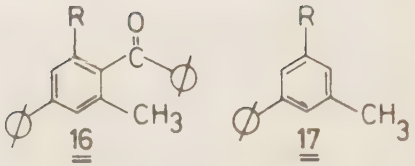
Abb. 22: Massenspektrum vom Reaktionsgemisch aus der Umsetzung 3.

Im Massenspektrum des vorher nicht aufgetrennten Reaktionsgemisches (Abb. 22) findet man Peaks bei 105 und 139 m/e was darauf schließen läßt, daß sich die beiden Hauptprodukte (12) und (13) gebildet haben. Daneben finden sich die Molekülpeaks des bekannten 3,5-Di-(4-Chlorophenyl)-toluol [17] (14) bei 312 m/e und des 3-(4-Chlorophenyl)-5-phenyl-toluol (15) bei 278 m/e. Aus dieser massenspektroskopischen Untersuchung kann ich schließen, daß bei der Reaktion von 2,4-Di-(4-Chlorophenyl)-6-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton das 2-Benzoyl-3,5-di-(4-chlorophenyl)-toluol (12) und das 2-(4-Chlorobenzoyl)-3-(4-chlorophenyl)-5-phenyl-toluol (13) als Hauptprodukte entstanden sind und als Nebenprodukte das 3,5-Di-(4-Chlorophenyl)-toluol [17] (14) und das 3-(4-Chlorophenyl)-5-phenyl-toluol (15). Die Ausbeuten habe ich nicht ermittelt, da die Verbindungen im einzelnen nicht voneinander getrennt und isoliert wurden.

4. Reaktion von 2,6-Diphenyl-4-(4-chlorophenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

Das Massenspektrum (Abb. 23) des aus dieser Umsetzung erhaltenen Reaktionsgemisches zeigt die Molekülpeaks der erwarteten Verbindungen (16) und (17) bei 382 und bei 278 m/e.

Die auf säulenchromatographischen Wege in 27,5%iger Aus-



beute isolierte Verbindung (16) zeigt einen Schmelzpunkt von 183°.

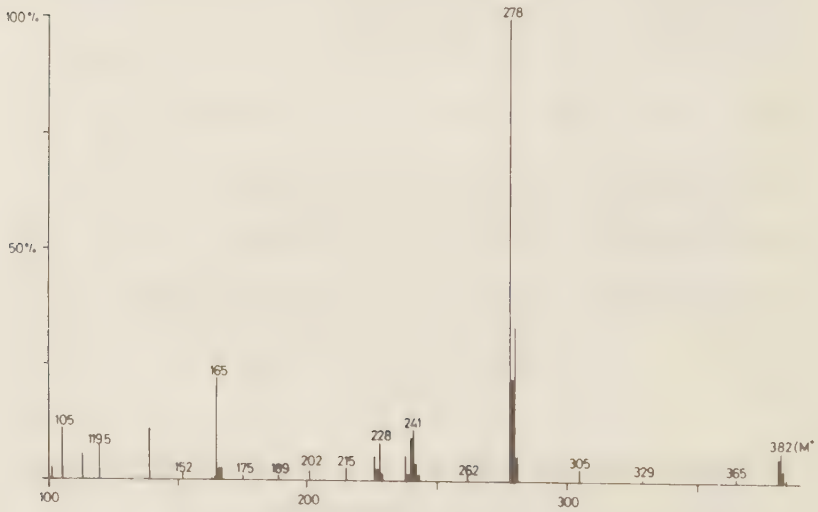


Abb. 23: Massenspektrum vom Reaktionsgemisch aus der Umsetzung 4.

Das IR-Spektrum (Abb. 24) besitzt bei 1660 cm^{-1} eine starke Carbonylbande.

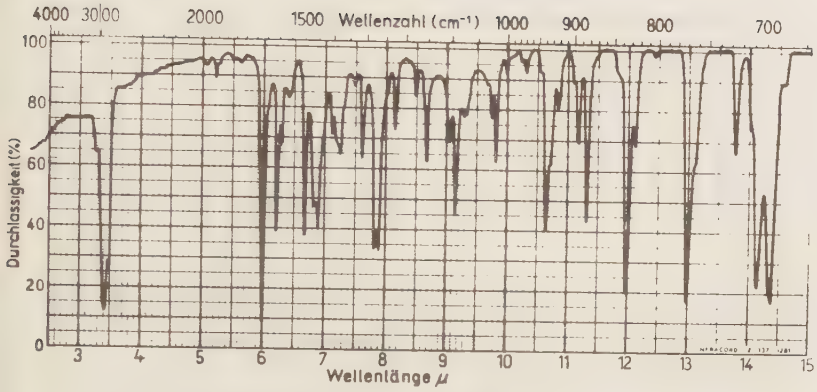


Abb. 24: IR-Spektrum der Verbindung (16)

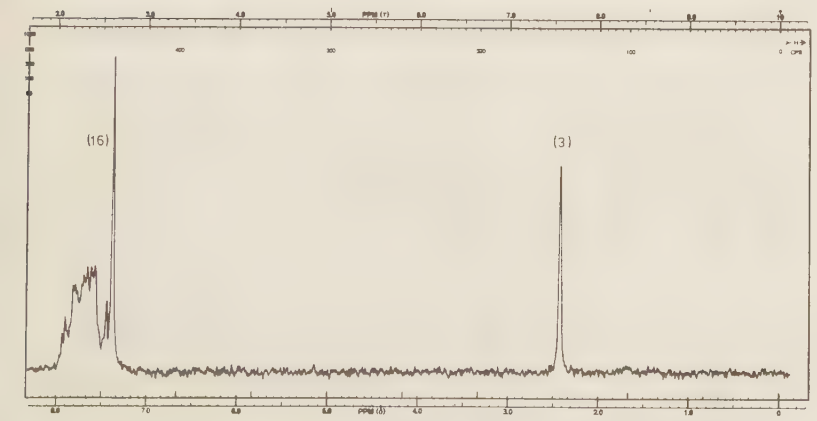
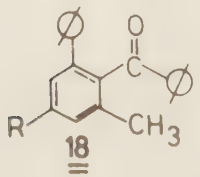


Abb. 25: NMR-Spektrum der Verbindung (16)

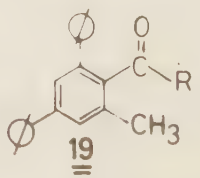
Im NMR-Spektrum (Abb. 25) sind die aromatischen Protonen als Multiplett zwischen 7,2 und 8,2 ppm (δ) zu sehen und die Methylprotonen als Singulett bei 2,45 ppm (δ). Das Intensitätsverhältnis beträgt 16 : 3.
Als Nebenprodukt habe ich eine Verbindung vom Schmelzpunkt 100 - 101° in 23%iger Ausbeute isoliert, die sich aufgrund ihres Schmelpunktes und IR-Spektrums als identisch mit 3-(4-Chlorophenyl)-5-phenyl-toluol (17) erwies.

5. Reaktion von 2-(4-Chlorophenyl)-4,6-diphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

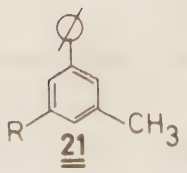
Da bei dieser Reaktion wie im Fall 3. das Ausgangspyryliumsalz unsymmetrisch ist, kann man vier Verbindungen aus dieser Reaktion erwarten: (18), (19), (20) und (21). Das wiederum vorher nicht aufgetrennte Reaktionsgemisch lieferte ein Massenspektrum (Abb. 26), in dem man die



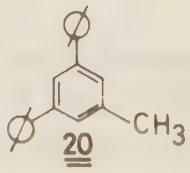
18



19



21



20

R=-C_6H_4-Cl

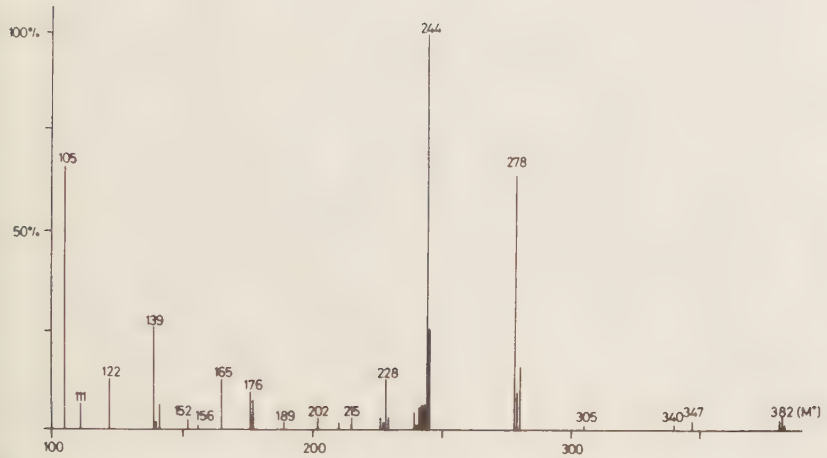
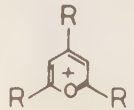
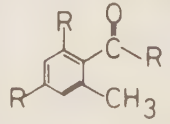
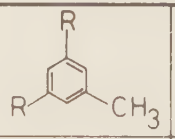
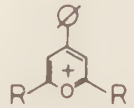
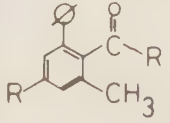
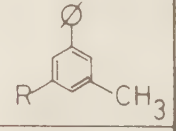
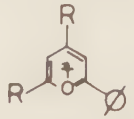
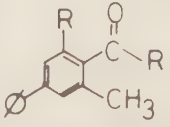
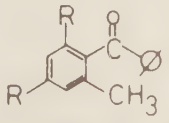
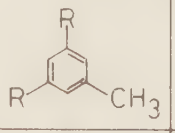
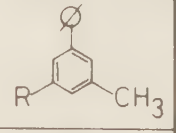
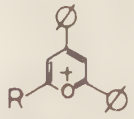
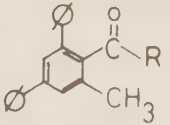
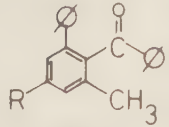
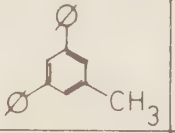
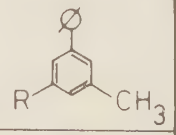
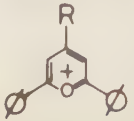
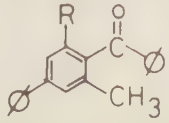
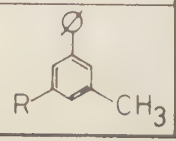


Abb. 26: Massenspektrum vom Reaktionsgemisch aus der Umsetzung 5.

Peaks 105 und 139 m/e sieht, was für die Bildung der Produkte (18) und (19) spricht. Man findet auch folgende Molekülpeaks: 382, das mit denen der Molekulargewichte von (18) und (19) übereinstimmt, 278 m/e, das der Masse von 3-(4-Chlorophenyl)-5-phenyl-toluol (21) und 244 m/e, das der Masse von 3,5-Diphenyl-toluol [8] (20) entspricht.

Da diese Verbindungen nicht isoliert wurden, sind keine Angaben über Ausbeuten möglich.

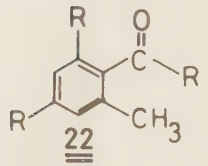
Um einen besseren Überblick über diese Reaktion zu gewinnen, wurden die aus den Reaktionen mit den verschiedenen Pyryliumsalzen erhaltenen Substanzen im Vergleich zu der Struktur der Ausgangspyryliumsalze in Tabelle III wiedergegeben.

Ausgang Pyryliumsalz	REAKTIONSPRODUKTE					
	Hauptprodukte		Nebenprodukte			
					R-COOH	
					R-COOH	
					R-COOH	Ø-COOH
					R-COOH	Ø-COOH
						Ø-COOH

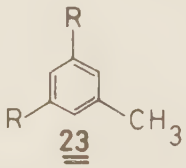
R=-C_6H_4-Cl

6. Reaktion von 2,4,6-Tris-(4-methoxyphenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

Aus dieser Reaktion habe ich in 49%iger Ausbeute eine Verbindung isoliert, die bei 148° schmilzt. Sie zeigt im Massenspektrum (Abb. 27) ein Molekulargewicht von 438.



22



23

R = $-C_6H_4-OCH_3$

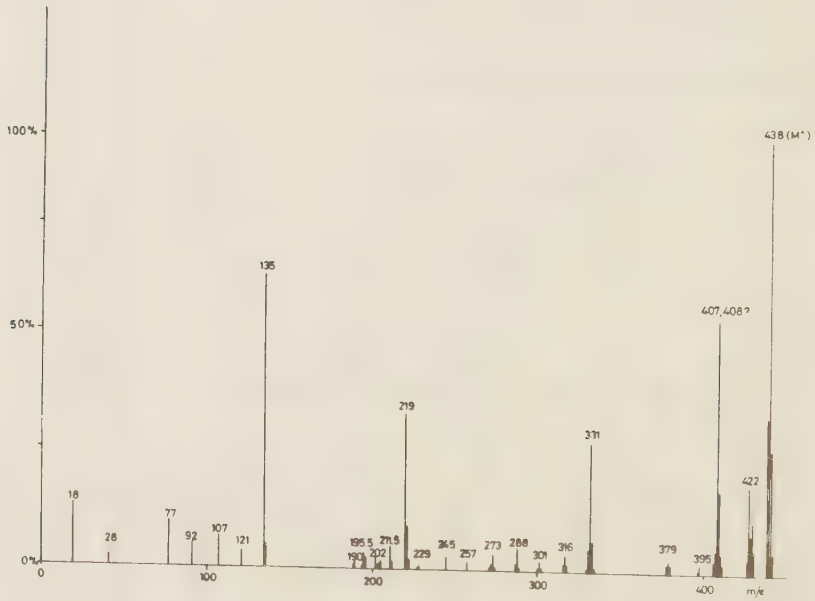


Abb. 27: Massenspektrum der Verbindung (22)

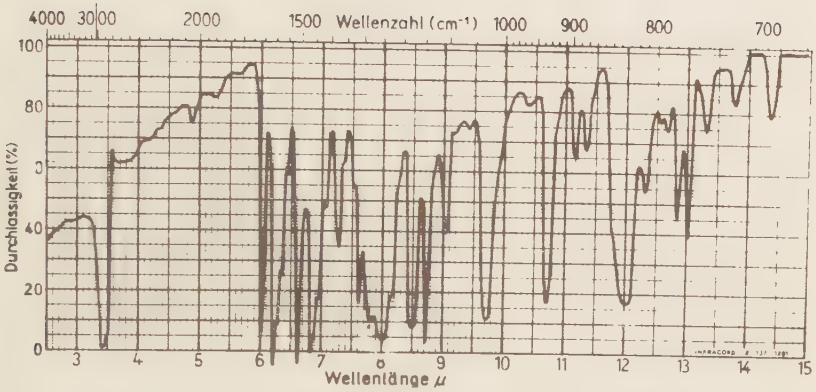


Abb. 28: IR-Spektrum der Verbindung (22)

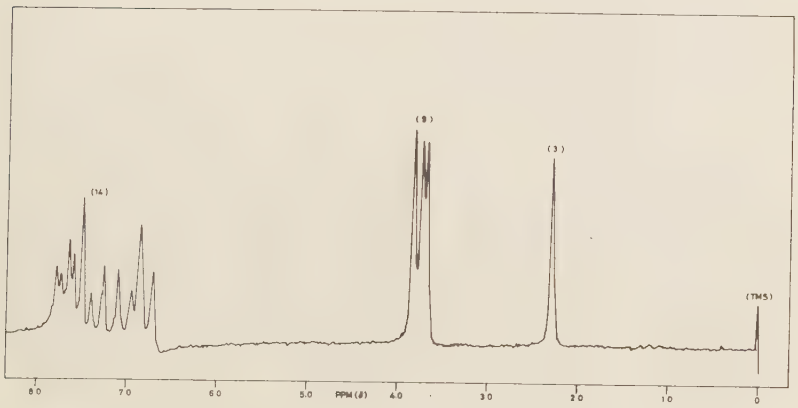


Abb. 29: NMR-Spektrum der Verbindung (22)

Das IR-Spektrum (Abb. 28) enthält eine starke Carbonylbande bei 1660 cm^{-1} und bei 1280, 1250 und 1230 cm^{-1} drei starke Aryl-alkyl-äther-Banden.

Das NMR-Spektrum (Abb. 29) dieser Verbindung zeigt ein Multiplett der Intensität 14 zwischen 6,6 und 8 ppm (δ), das von den aromatischen Protonen hervorgerufen wird, die Methoxyl-Protonen zeigen sich in Form drei naheliegender Singuletts bei 3,83 , 3,74 und 3,68 ppm (δ), denen die Gesamtintensität 9 zukommt. Die Methylprotonen zeigen sich als Singulett bei 2,3 ppm (δ) mit der Intensität 3.

Dieses Hauptprodukt hat sich aufgrund dieser spektroskopischen Daten als das 2-(4-Methoxybenzoyl)-3,5-di-(4-methoxyphenyl)-toluol (22) erwiesen.

Als Nebenprodukt konnte ich in 27%iger Ausbeute eine Verbindung isolieren, die aufgrund ihres Schmelzpunkts (141°) und spektroskopischen Daten sich als das bekannte 3,5-Di-(4-methoxyphenyl)-toluol [18] (23) erwies.

7. Reaktion von 2,6-Di-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

Aus dem Reaktionsgemisch dieser Umsetzung habe ich in 39,2%iger Ausbeute eine bei 133° schmelzende Verbindung erhalten, deren Massenspektrum (Abb. 30) ein Molekulargewicht von 408 ergab.

Das IR-Spektrum (Abb. 31) zeigt bei 1660 cm^{-1} eine

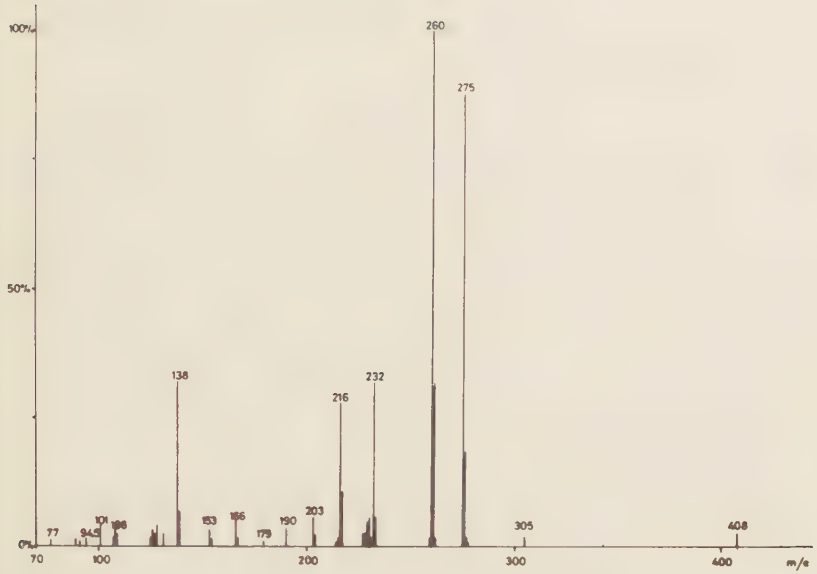


Abb. 30: Massenspektrum der Verbindung (24)

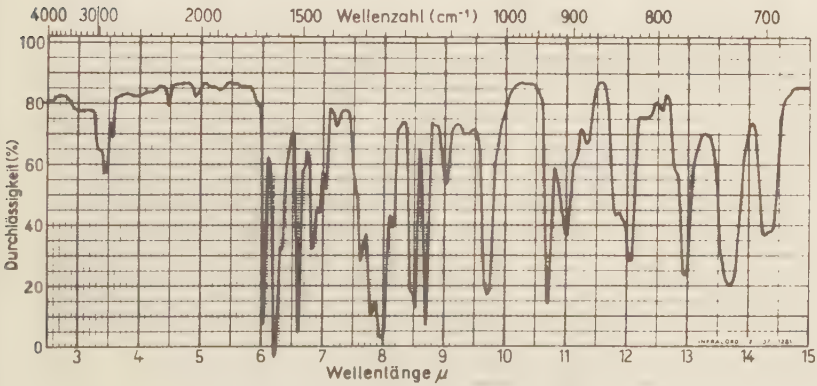


Abb. 31: IR-Spektrum der Verbindung (24)

starke Carbonylbande und bei 1250 cm^{-1} eine starke Aryl-alkyl-äther-Bande.

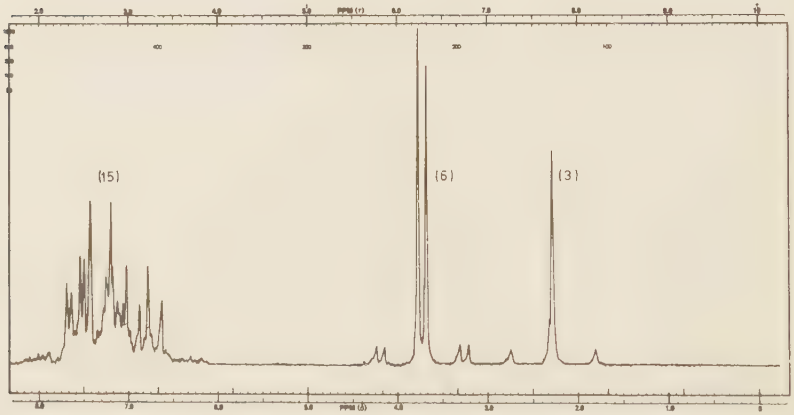
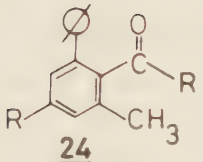


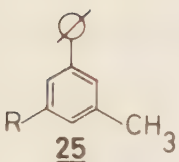
Abb. 32: NMR-Spektrum der Verbindung (24)

Das NMR-Spektrum (Abb. 32) weist drei Typen von Protonen auf: Aromatische, die als Multiplett zwischen 6,5 und 7,8 ppm (δ) liegen und deren Intensität 15 ist, Methoxylprotonen als zwei Singuletts bei 3,77 und 3,67 ppm (δ) mit der Gesamtintensität 6 und Methylprotonen, die sich als Singulett bei 2,29 ppm (δ) mit der Intensität 3 zeigen.

Diesem Hauptprodukt kommt somit die Struktur des 2-(4-Methoxybenzoyl)-3-phenyl-5-(4-methoxyphenyl)-toluols (24) zu.



24



25

$R = -C_6H_4-OCH_3$

Als Nebenprodukt in 21%iger Ausbeute erhielt ich eine bei 113° schmelzende Substanz, die ich als 3-(4-Methoxyphenyl)-5-phenyl-toluol (25) identifizieren konnte. Der Strukturbeweis wurde spektroskopisch erbracht. Im Massenspektrum (Abb. 30) findet man das Molekulargewicht 274. Das IR-Spektrum (Abb. 33) zeigt eine starke Aryl-alkyl-äther-Bande bei 1250 cm^{-1} und außerdem die Banden der mono- und disubstituierten Benzole.

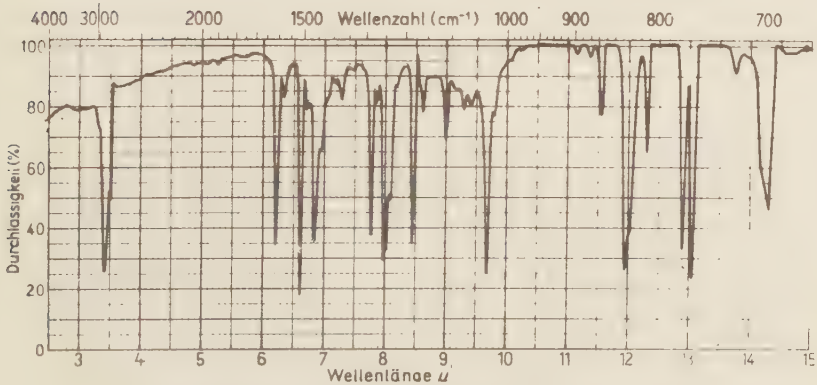


Abb. 33: IR-Spektrum der Verbindung (25)

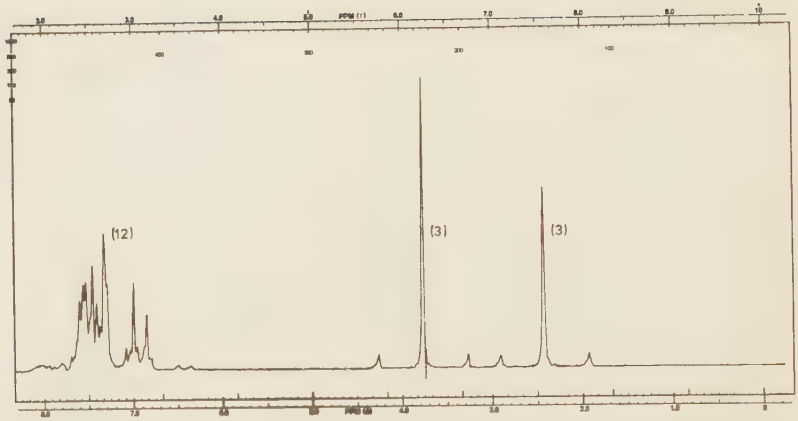


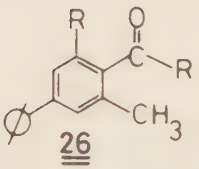
Abb. 34: NMR-Spektrum der Verbindung (25)

Sein NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett (aromatische Protonen) zwischen 6,8 und 7,7 ppm (δ), ein Singulett (Methoxylprotonen) bei 3,78 ppm (δ) und noch ein Singulett (Methylprotonen) bei 2,43 ppm (δ). Das Intensitätsverhältnis ist 12 : 3 : 3.

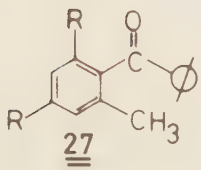
8. Reaktion von 2,4-Di-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

Wie im Fall der Reaktion vom 2,4-Di-(4-chlorophenyl)-6-phenyl-pyryliumsalz sind auch hier vier Substanzen zu erwarten (26), (27), (28) und(29).

Mit Hilfe der Säulenchromatographie konnte ich aus dem Reaktionsgemisch dieser Umsetzung drei Fraktionen isolieren.

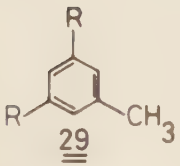


26

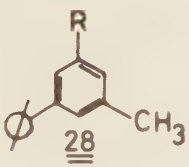


27

$R = -C_6H_4-OCH_3$



29



28

Die erste Fraktion zeigt im IR-Spektrum keine Carbonylbande und hat einen Schmelzpunkt von 113°. Ihr IR-Spektrum und der Mischschmelzpunkt mit 3-(4-Methoxyphenyl)-5-phenyl-toluol (28) erlaubten mir, sie als die Verbindung (28) zu identifizieren.

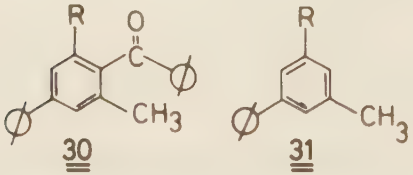
Die zweite Fraktion zeigt ebenfalls keine Carbonylbande im IR-Spektrum und hat einen Schmelzpunkt von 141°. Es handelt sich um das bekannte 3,5-Di-(4-methoxyphenyl)-toluol [18] (29).

Die dritte Fraktion zeigt im IR-Spektrum eine starke Carbonylschwingung aber in ihren Dünnschichtchromatogramm sieht man, daß sie aus zwei Substanzen besteht mit sehr ähnlichen Rf-Werten. Ich versuchte sie durch erneutes chromatographieren, zu trennen aber ohne Erfolg. Die dritte Fraktion muß nach allen bisherigen Erfahrungen aus den zwei Hauptprodukten (26) und (27) bestenen.

Über die relativen Ausbeuten kann ich wegen der Schwierigkeit bei der Trennung nichts aussagen.

9. Reaktion von 2,6-Diphenyl-4-(4-methoxyphenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

Bei der Umsetzung von 2,6-Diphenyl-4-(4-methoxyphenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton wurden folgende zwei Substanzen isoliert:



30 31

In 47%iger Ausbeute ein bei 163° schmelzendes Hauptprodukt, das im Massenspektrum (Abb. 35) ein Molekulargewicht von 378 zeigt. Im IR-Spektrum (Abb. 36) zeigt es eine starke Carbonylbande bei 1660 cm^{-1} und bei 1250 cm^{-1} eine starke Aryl-alkyl-ätherbande. Im NMR-Spektrum (Abb. 37) bilden die aromatischen Protonen ein Multiplett zwischen 6,5 und 7,8 ppm (δ), die Methoxylprotonen ein Singulett bei 3,69 ppm (δ) und die Methylprotonen ein Singulett bei 2,3 ppm (δ). Das Intensitätsverhältnis ist 16 : 3 : 3. Diese Verbindung ist somit aufgrund der spektroskopischen Daten als 2-Benzoyl-3-(4-methoxypnenyl)-5-phenyl-toluol (30) erkannt worden.

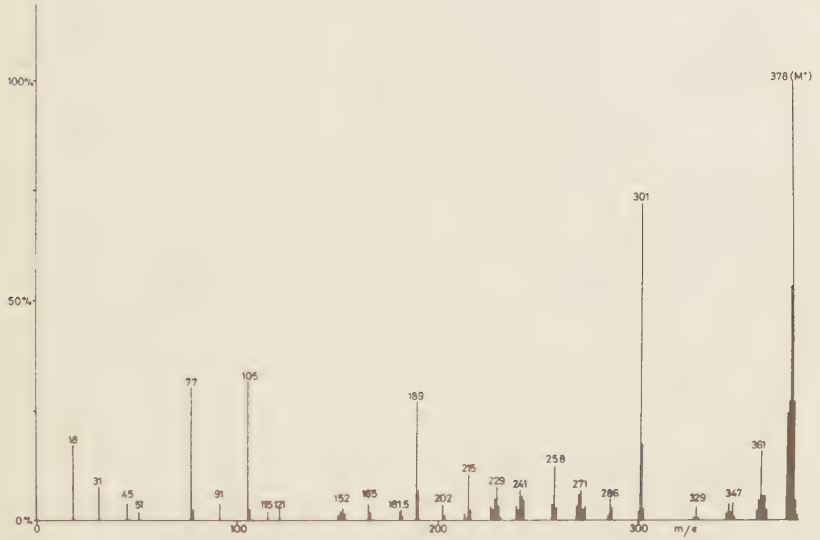


Abb. 35: Massenspektrum der Verbindung (30)

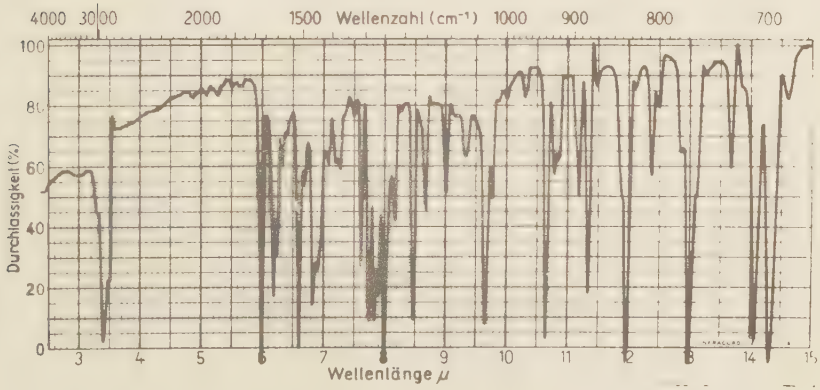


Abb. 36: IR-Spektrum der Verbindung (30)

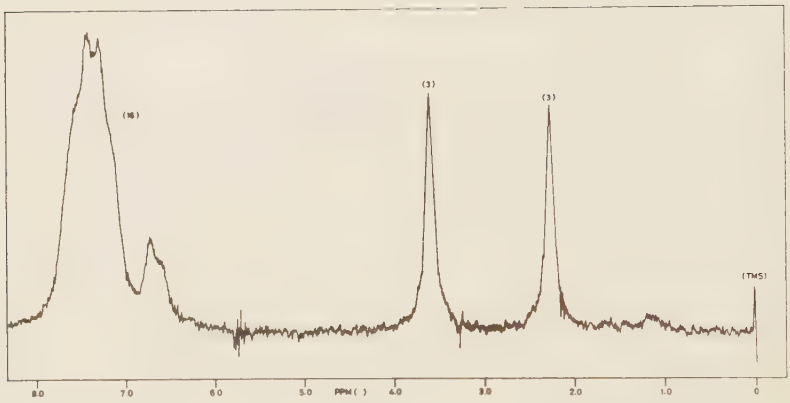
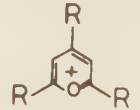
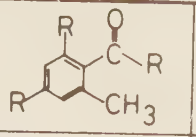
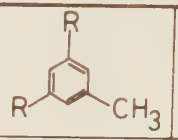
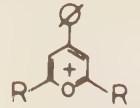
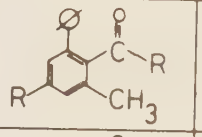
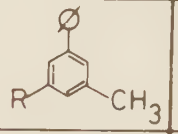
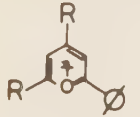
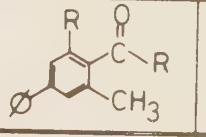
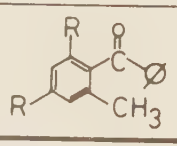
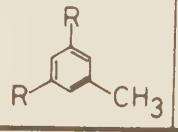
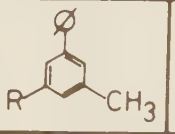
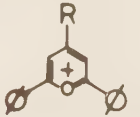
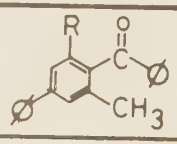
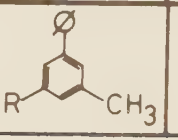


Abb. 37: NMR-Spektrum der Verbindung (30)

In 13%iger Ausbeute entsteht ein Nebenprodukt, das sich aufgrund seines Schmelzpunktes und IR-Spektrums als identisch mit dem aus Reaktion 7. erhaltenen 3-(4-Methoxyphenyl)-5-phenyl-toluol (31) erwies.

Um einen besseren Überblick über diese Reaktion zu gewinnen, wurden die aus den Reaktionen mit den verschiedenen Pyryliumsalzen erhaltenen Substanzen im Vergleich zu der Struktur der Ausgangspyryliumsalze in Tabelle IV wiedergegeben.

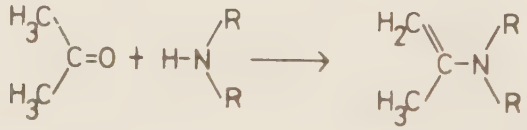
Ausgang Pyryliumsalz	REAKTIONSPRODUKTE					
	Hauptprodukte		Nebenprodukte			
					R-COOH	
					R-COOH	
					R-COOH	Ø-COOH
						Ø-COOH

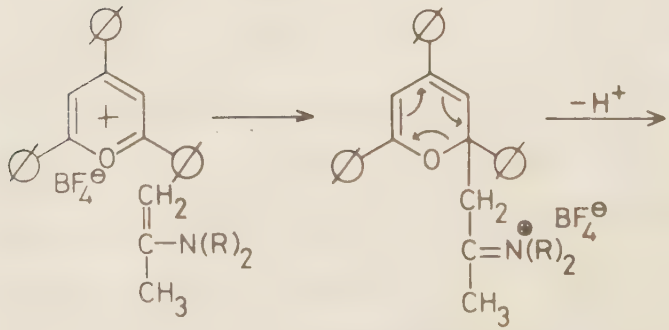
$R = -C_6H_4-OCH_3$

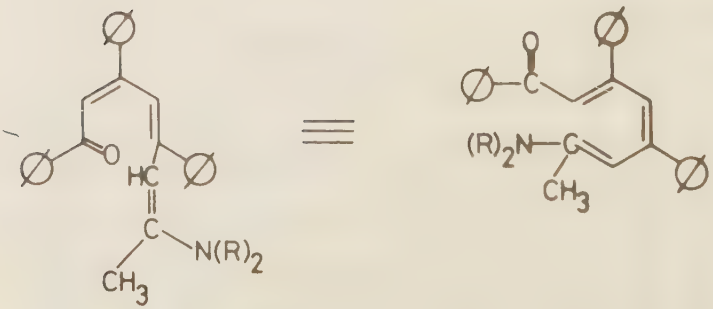
V. Zum Mechanismus der Reaktion

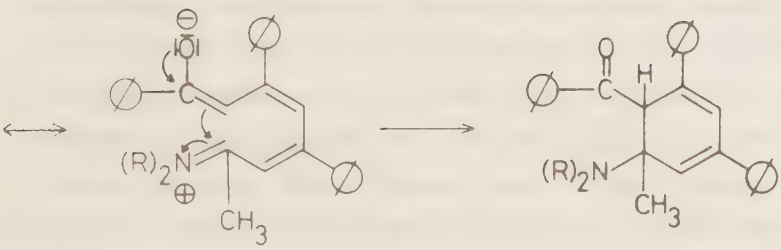
Die bisherigen Untersuchungen haben ergeben, daß alle von mir untersuchten 2,4,6-Triaryl-pyryliumsalze in Gegenwart von sekundären Aminen und Aceton als Lösungsmittel in jeweils zwei verschiedene aromatische Verbindungen übergehen, von deren die eine ein Benzophenon-Derivat ist, während die andere unter Abspaltung des Benzoylrestes entstanden sein muß. Eine nachträgliche Abspaltung des Benzoylrestes unter den Bedingungen der Reaktion ist mir nicht gelungen, so daß beide Verbindungen gleichzeitig, die erstere in etwas größerer Ausbeute, im Verlaufe der Kondensationsreaktion gebildet worden sein müssen. Ein Einfluß des verwendeten sekundären Amins auf das relative Verhältnis der Ausbeuten an den beiden Reaktionsprodukten wurde nicht gefunden. Nach Tabelle II (S. 26) könnte man vermuten, daß ein Überschuß des sekundären Amins die Benzophenon-Derivate begünstigt, doch sind die Werte nicht ausreichend, um eine klare Aussage treffen zu können.
Die Reaktion muß demnach so ablaufen, daß die drei C-Atome des Acetons in das Molekül eingebaut werden. Es schien wahrscheinlich, daß das Aceton mit dem sekundären Amin zunächst ein Enamin bildet, das dann nucleophil an C-2 bzw. C-6 des Pyryliumsalzes angreift. Der weitere Einbau der drei C-Atome des Aceton-enamins vollzieht

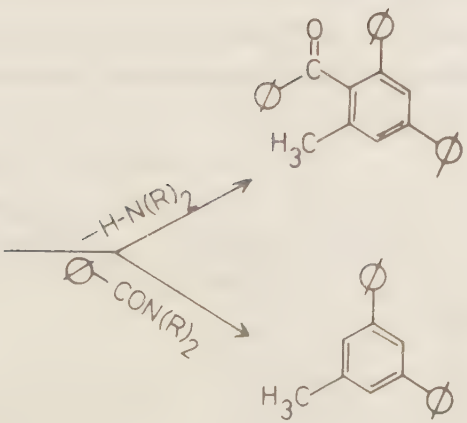
sich dann offenbar ähnlich, wie der von Malodinitril [19] oder Malonester [20], Reaktionen, die schon vor einer Reihe von Jahren aufgefunden wurden und ebenfalls zu Benzophenon-Derivaten führen. Eine Abspaltung der Benzoylgruppe wurde dort allerdings in keinem Fall beobachtet.



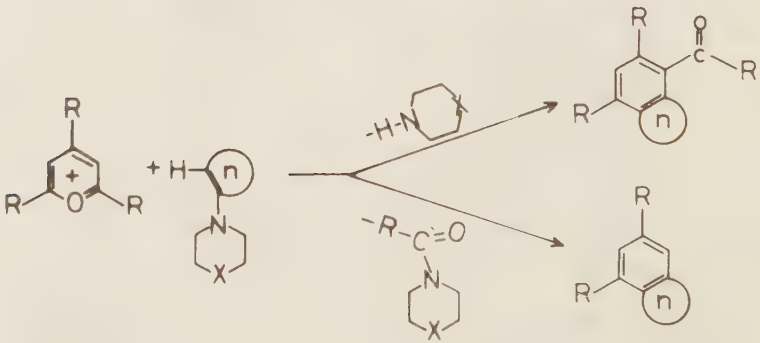





(R)2N
CH3
(R)2N
CH3


H3C
-H-N(R)2
CON(R)2
H3C

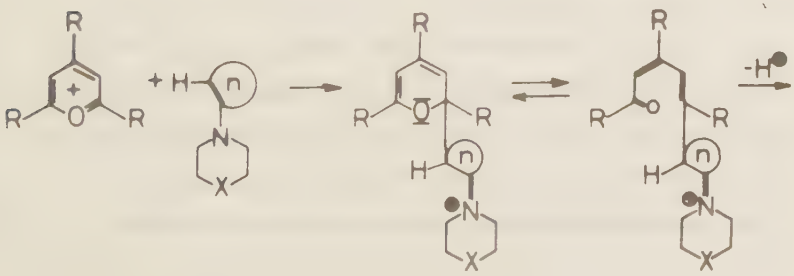
Während ich diese Überlegungen anstellte, erschien eine kurze Mitteilung von G. Märkl und H. Baier [21], in der über Versuche berichtet wird, Pyryliumsalze unmittelbar mit Enamine zu cyclischen Ketonen umzusetzen. Die Autoren stellten sich die Enamine von Pyrrolidin und Morpholin aus Cyclopentanon, Cyclohexanon, Cyclooctanon und Cyclododekanon dar und ließen sie auf 2,4,6-Triphenylpyryliumsalz, in einem Fall auch auf 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz und 2,6-Di-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-pyryliumsalz einwirken. Hierbei erhielten sie bei den Pyrrolidin-enaminen fast ausschließlich die Benzophenon-Derivate, bei den Morpholin-enaminen jedoch nur die Kohlenwasserstoffe. Nur mit dem Morpholin-enamin des Cyclopentanons entstehen beide Verbindungstypen nebeneinander.

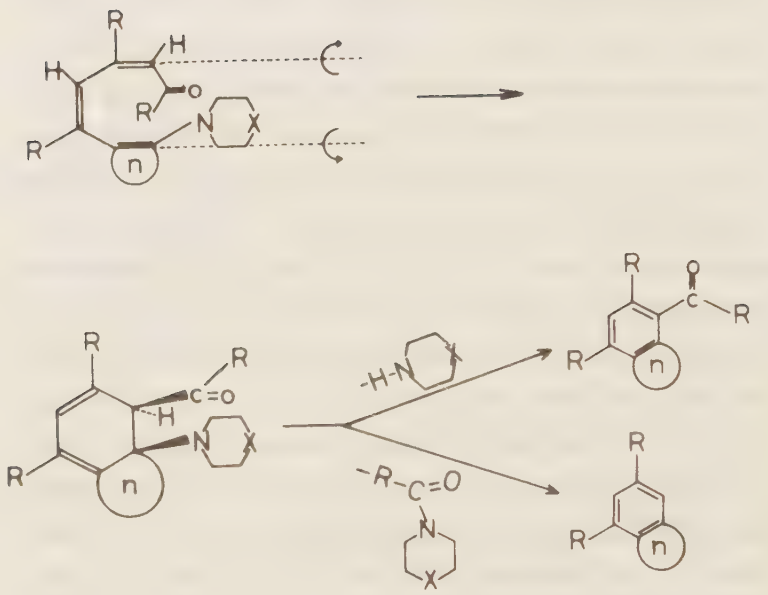


Diese Arbeit schildert also, wenn auch an anders gewählten Beispielen und unter anderen Reaktionsbedingungen, im

Prinzip den gleichen Reaktionstyp, den auch ich gefunden hatte. Darüber konnten die Autoren durch Einsetzung der verschiedenen Basen Morpholin und Pyrrolidin eine Lenkung der Reaktion nach der einen oder anderen Richtung feststellen. Der Machanismus der Reaktion wird dort - allerding bisher ohne nähere Beweisführung - als eine elektrocyclische, also eine nicht polare Reaktion angesehen, die thermisch ablaufen soll und für die die Woodward-Hoffmann Regeln gelten. Wichtig scheint mir auch, daß sie unter den Reaktionsprodukten unmittelbar das Benzoesäuremorpholid gefunden haben, während in meinem Fall stets das Salz des Amins neben der Benzoesäure entsteht. Möglicherweise ist die Benzoesäure aber erst als sekundäres Produkt anzusehen, das durch Hydrolyse des primär gebildeten Säureamids entsteht.

Im einzelnen formulieren G. Märkl und H. Baier [21] ihren Reaktionsverlauf in folgender Weise:





Mit diesen Untersuchungen lassen sich - bis auf die bisher nicht geklärte Frage, ob es sich bei der Ringschliessung um einen polaren oder electrocyclischen Vorgang handelt - alle bisherigen Beobachtungen verstehen. Ich habe jedoch, um nicht in das Arbeitsgebiet von G. Märkl einzugreifen, keine Enamine unmittelbar eingesetzt, doch die Untersuchung mit einigen anderen carbonylhaltigen Lösungsmitteln ausgeführt.

V.. Durchführung der Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln

Hexadeuteroaceton

Der unmittelbare Beweis für den Einbau des Acetons im Verlauf der Enaminreaktion wurde mit Hexadeuteroaceton, 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat und Diäthylamin erbracht. Ich konnte aus dieser Reaktion die zwei Substanzen isolieren. Das Hauptprodukt (32) in 34%iger Ausbeute, vom Schmelzpunkt 186° zeigt im IR-Spektrum die C-D-Valenzschwingung bei 2230 cm^{-1}. Die übrigen Banden entsprechen denen der unmarkierten Verbindung. Das NMR-Spektrum (Abb. 38) zeigt außer dem Multiplett der aromatischen Protonen zwischen 7 und 7,9 ppm (δ)

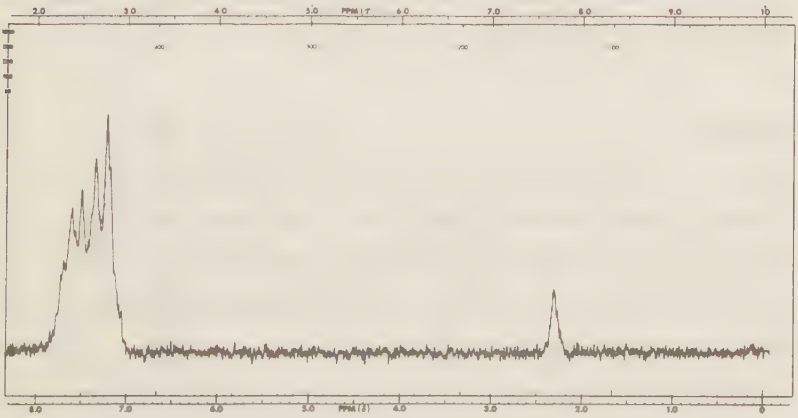
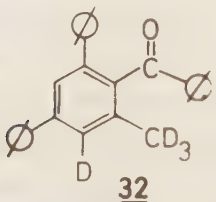
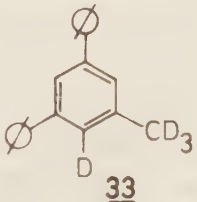


Abb. 38: NMR-Spektrum der Verbindung (32)

eine kleine Absorption durch einen geringen Prozentsatz an verunreinigtem nicht deuterierten Aceton im Bereich der Methylprotonen bei 2,3 ppm (δ). Die Ergebnisse sprechen für einen Einbau des d_6-Acetons. Dabei hat aber auch ein Isotopenaustausch stattgefunden.



32

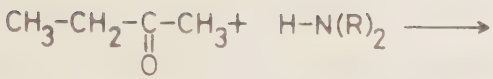


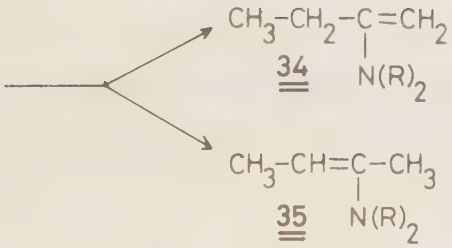
33

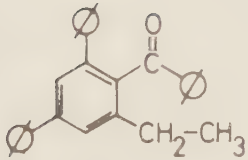
Das zweite in 22%iger Ausbeute isolierte Produkt, das nach meinen Erwartungen (33) sein sollte, hat den entsprechenden Schmelzpunkt. Im NMR-Spektrum zeigt sie auch außer den aromatischen Protonen eine geringe Absorption im Bereich der Methylprotonen. Der Einbau der drei C-Atome des Acetons läßt sich so beweisen.

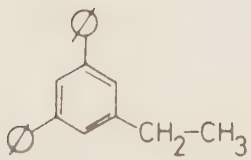
Butanon

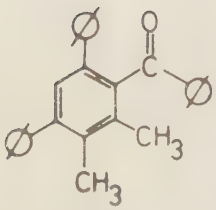
Bei der Reaktion von Butanon mit dem sekundären Amin zur Bildung eines Enamins gibt es zwei Möglichkeiten.
Wenn sich das Enamin (34) gebildet hat, sollten nach weiterer Reaktion mit dem 2,4,6-Triphenyl-pyryliumsalz die Produkte (36) und (37) erhalten werden. Sollte der Angriff und die weiteren Reaktionen am 2,4,6-Triphenyl-pyryliumsalz vom Enamin (35) ausgehen, dann sollten sich

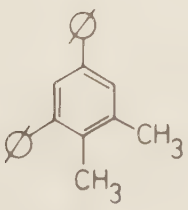












die Verbindungen (38) und (39) bilden.

Aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von 2,4,6-Tri-

phenyl-pyryliumsalz mit Diäthylamin in Butanon, konnte ich ein Hauptprodukt in 41%iger Ausbeute vom Schmp. 127° isolieren, deren NMR-Spektrum (Abb. 39) außer dem Multiplett der aromatischen Protonen zwischen 7,2 und 7,8 ppm (δ), ein Quadruplett bei 2,74 ppm (δ) mit einer Kopplungskonstante von 7,5 Hz. und ein Triplett bei 1,29 ppm (δ) mit einer Kopplungskonstante von 7,5 Hz. zeigt. Die relativen Intensitäten des Multiplett, Quadrupletts und Tripletts ist 17 : 2 : 3, was auf das Äthyl-Derivat (36) schließen läßt.

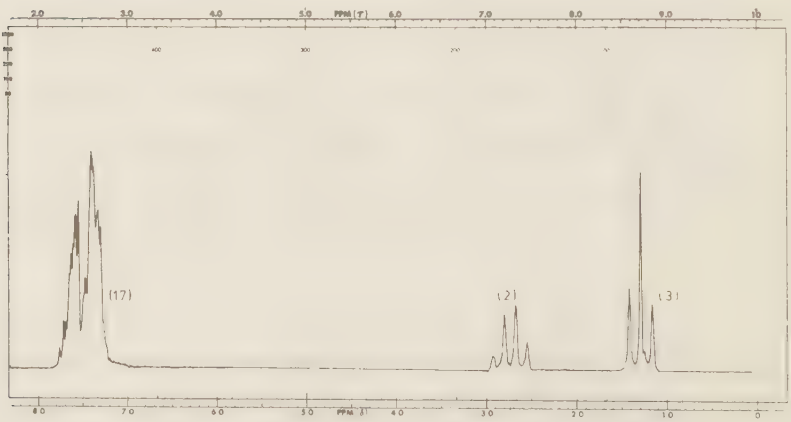


Abb. 39: NMR-Spektrum der Verbindung (36)

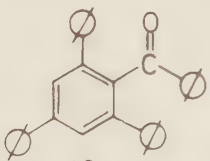
Als Nebenprodukt, in 30%iger Ausbeute wurde eine bei 52° schmelzende Substanz isoliert.

Aus den spektroskopischen Daten ist zu schließen, daß sich

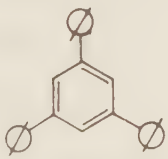
bei der Umsetzung mit Butanon nur die Produkte 1,3-Diphenyl-4-benzoyl-5-äthyl-benzol (36) und 1,3-Diphenyl-5-äthyl-benzol [22] (37) gebildet haben. Es ist also nur das Enamin (34) und nicht (35) in Reaktion getreten. Bei der Enamin-Bildung dürfte also die Eliminierung nach Hoffmann bevorzugt sein, außerdem muß aus sterischen Gründen das Enamin (34) wesentlich reaktionsfähiger sein als das Enamin (35).

Acetophenon

Schließlich habe ich noch die Umsetzung von 2,4,6-Triphenyl-pyryliumsalz mit Diäthylamin in Acetophenon als Lösungsmittel durchgeführt. Nach dem auf Seite 56 geschilderten Mechanismus war 2,4,6-Triphenyl-benzophenon [23] (40) neben 1,3,5-Tripnenylbenzol [24] (41) zu erwarten.



40



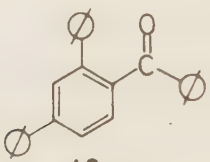
41

Ich konnte beide Verbindungen isolieren: 2,4,6-Triphenyl-benzophenon [23] vom Schmp. 168° in 13%iger Ausbeute und 1,3,5-Triphenyl-benzol [24] vom Schmp. 172° in 12%iger Ausbeute. Beide Verbindungen wurden IR-spektroskopisch

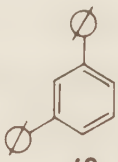
und durch Mischschmelzpunkte identifiziert.

Acetaldehyd

Um auch die Anwendbarkeit der Reaktion auf Aldehyde nachzuweisen, wurde 2,4,6-Triphenyl-pyryliumsalz mit Diäthylamin in Acetaldehyd umgesetzt. Aus dieser Reaktion konnte ich ein Hauptprodukt vom Schmp. 111° in 39%iger Ausbeute isolieren. Die spektroskopischen Daten sowie der Mischschmelzpunkt beweisen die Konstitution als 2,4-Diphenyl-benzophenon [25] (42).



42



43

Das in 26%iger Ausbeute isolierte Nebenprodukt vom Schmelzpunkt 85° wurde aufgrund seines IR-Spektrums und Mischschmelzpunktes mit m-Terphenyl [26] identifiziert.

Propionaldehyd

Bei dieser Reaktion wird ein Hauptprodukt in 46%iger Ausbeute erhalten, das bei 93° schmilzt. Die spektroskopischen Daten - IR-Spektrum (Abb. 40) und NMR-Spektrum (Abb. 41) - sind denen von 2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol vom Schmp. 186° ähnlich, es handelt sich aber um die

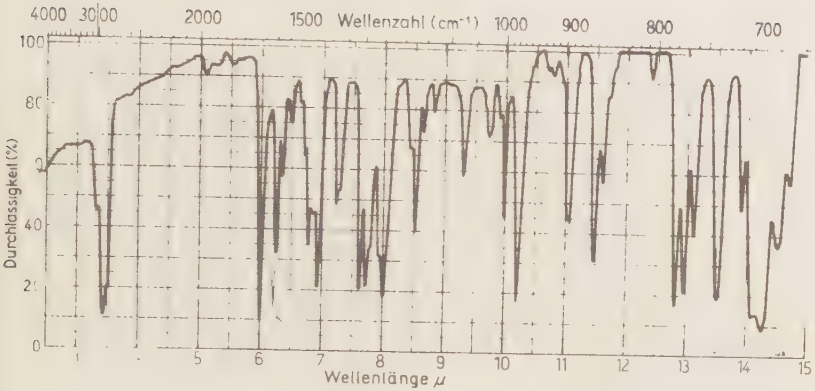


Abb. 40: IR-Spektrum der Verbindung (44)

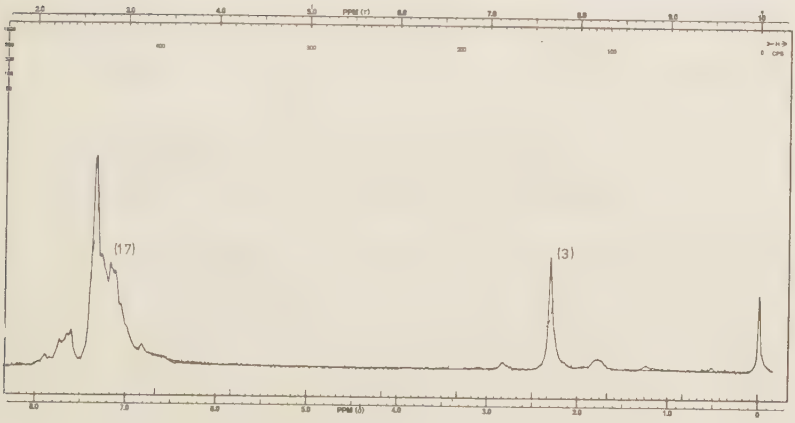
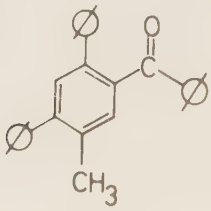
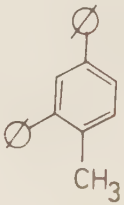


Abb. 41: NMR-Spektrum der Verbindung (44)

isomere Verbindung (44). Als Nebenprodukt isolierte ich in 40%iger Ausbeute eine bei 46° schmelzende Verbindung deren spektroskopischen Daten ähnlich mit denen des 3,5-Diphenyl-toluol [8] sind, es handelt sich um das bekannte 2,4-Diphenyl-toluol [27] (45).



44



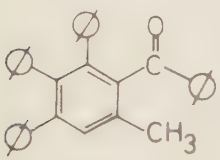
45

Dieses Ergebnis stimmt mit dem angegebenen Mechanismus überein.

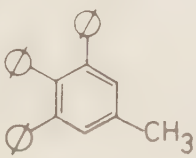
VII. Reaktionen von 2,3,4,6-Tetraphenyl- und Pentaphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat

a) Reaktion von 2,3,4,6-Tetraphenyl- und Pentaphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

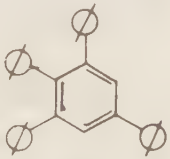
Bei dem Versuch, die Reaktion mit Aceton und Diäthylamin auf 2,3,4,6-Tetraphenyl-pyryliumsalz zu übertragen, erhielt ich ein überraschendes Ergebnis: Anstelle der erwarteten beiden Verbindungen (46) und (47) konnte ich nur ein Produkt isolieren, das sich mit 1,2,3,5-Tetraphenylbenzol [28] (48) als identisch erwies. Der Schmp. von 222-223° gab mit autentischem Material keine Depression und



46

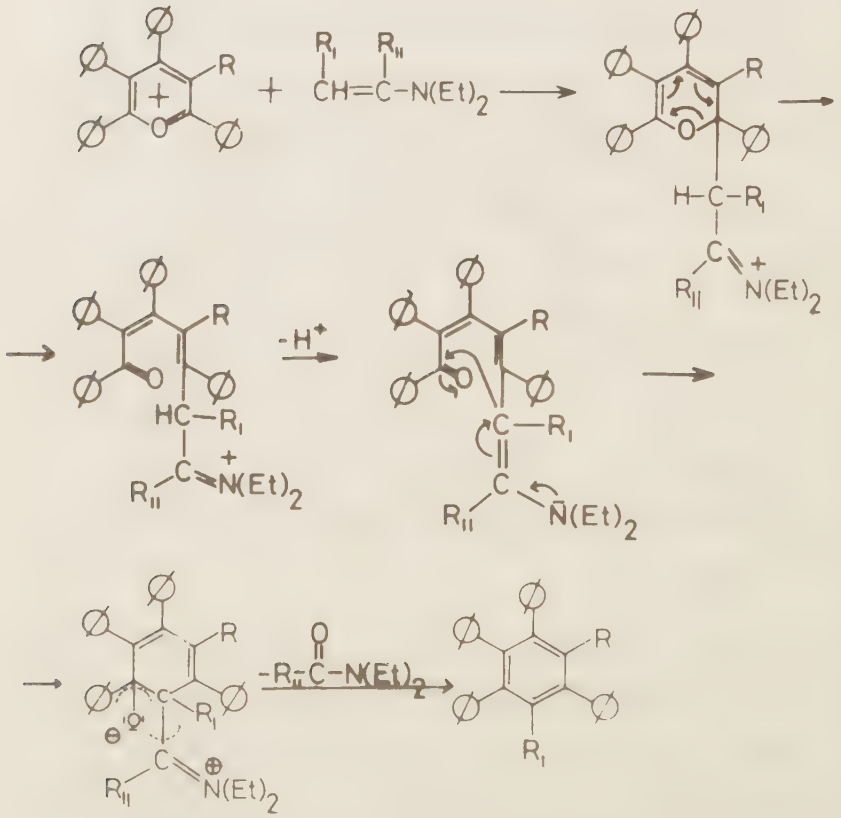


47


48

das NMR-Spektrum zeigte keine aliphatischen Protonen. Die Ausbeute betrug 58%. Hier war also anstelle der drei C-Atome des Acetons nur ein einziges C-Atom eingebaut worden. Da anzunehmen war, daß auch hier der primäre Angriff durch das Aceton-enamin erfolgt, dürfte das primäre Additionsprodukt in der gleichen Weise,wie in allen früheren Fällen, zu formulieren sein, wobei anzunehmen ist, daß der Angriff bevorzugt an dem Kohlenstoffatom 6 erfolgt.

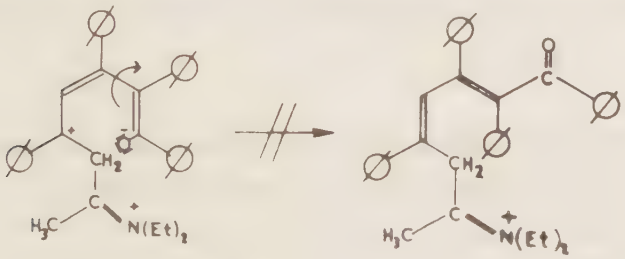
Ein möglicher Mechanismus, mit dem die gebildeten Produkte zu klären sind, ist folgender:



R=-H , R_I=-H , R_{II}=$-CH_3$

R = $-C_6H_5$, R_I=-H , R_{II}=$-CH_3$

Offenbar kann durch die Raumerfüllung der Phenylreste sich hier der Benzoylrest nicht mehr heraus drehen.



Der Ringschluß zum aromatischen System, unter Abspaltung der OH-Gruppe und des CH_3-C=N(Et)$_2$ Restes tritt dann in der Weise ein, daß nur ein Kohlenstoffatom des Acetons im aromatischen Ring verbleibt.

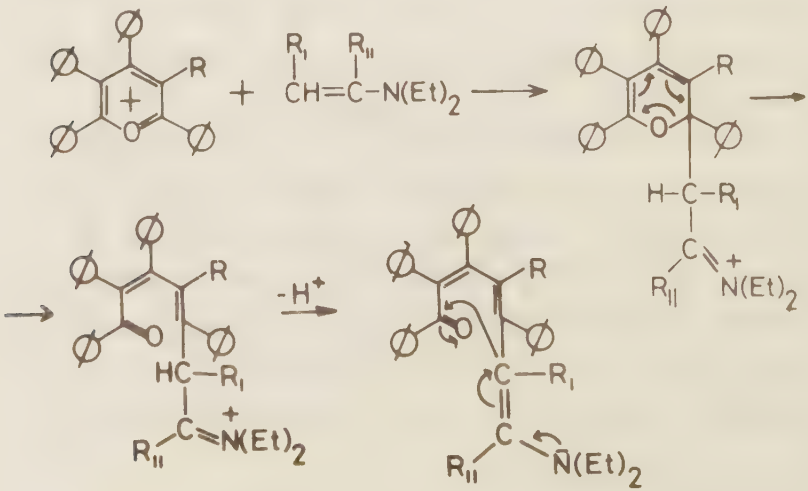
Ganz analog verläuft die Reaktion mit Pentaphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat, Aceton und Diäthylamin. Auch hier konnte ich nicht die nach dem früheren Mechanismus zu erwartenden Verbindungen finden, sondern lediglich in 56%iger Ausbeute Pentaphenyl-benzol [29].

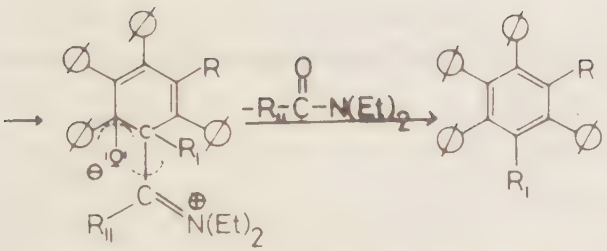
Die beiden Reaktionen zeigen, wie wesentlich sterische Einflüsse auch der Pyryliumverbindungen den Reaktionsablauf zu ändern vermögen. Große Reste im Pyryliumring lenken den Verlauf grundlegend, so daß die erwartete intramolekulare Aldolkondensation stattfindet. Es ist sehr überraschend , daß diese in den früheren Fällen nicht gefunden worden ist und dort die Kondensation mit dem

Kohlenstoffatom 3 des Pyryliumringes bevorzugt wird. Die Abspaltung der sekundären Aminogruppe, der Benzoylgruppe und jetzt auch des Enaminteiles ist besonders überraschend und scheint mir ohne Beispiel in der Literatur zu sein.

b) Reaktion von 2,3,4,6-Tetraphenyl- und Pentaphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Propionaldehyd

Die Reaktion mit Tetra- und Pentaphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat läßt sich auch mit Propionaldehyd und Diäthylamin ausführen. Ich hoffte auf diesem Wege nachweisen zu können, daß tatsächlich das in β-Stellung zur Aminogruppe des Enamins Kohlenstoffatoms in das Molekühl eingebaut wird, denn bei gleichartigem Verlauf sollten jetzt die entsprechenden Methylverbindungen entstehen.





R = - H R_I = $-CH_3$ R_{II} = - H

R = $-C_6H_5$ R_I = $-CH_3$ R_{II} = -H

Tatsächlich erhielt ich bei der Umsetzung von 2,3,4,6-Tetraphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Propionaldehyd eine farblose kristalline Substanz vom Schmp. 124° in 26,5%iger Ausbeute. Ihr NMR-Spektrum (Abb. 42) zeigt außer dem Multiplett der aromatischen Protonen zwischen 6,8 und 7,8 ppm (δ) ein Singulett bei 2,33 ppm (δ). Das Intensitätsverhältnis beträgt 21 : 3. Die Lage und Intensität dieses Singuletts beweist das Vorliegen der Methylgruppe.

Aus der Reaktion des Pentaphenyl-pyrylium-tetrafluoroborates isolierte ich in 43%iger Ausbeute eine bei 284° schmelzende Verbindung, die im NMR-Spektrum wieder eine Methylgruppe zeigt und die sich mit den bereits beschriebenen Pentaphenyl-toluol [30] als identisch erwies.

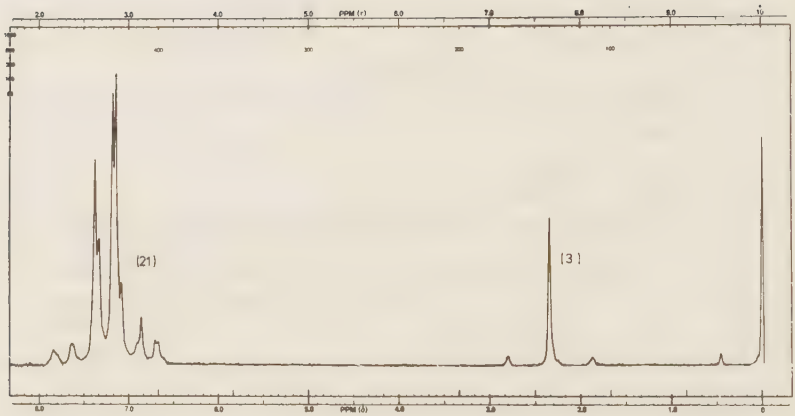


Abb. 42: NMR-Spektrum vom 2,3,4,6-Tetraphenyl-toluol

c) Reaktion von 2,3,4,6-Tetraphenyl- und Pentaphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Butanon

Wie schon auf Seite 63 erwähnt, sind aus dem Butanon zwei Enamine möglich. Wenn sich wiederum nur das Enamin (34) bildet und umsetzt, sollten bei der Umsetzung von 2,3,4,6-Tetraphenyl- und Pentaphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat, Tetra- und Pentaphenyl-benzol erhalten und nicht die Toluol-Derivate.

In der Tat wurde aus der Reaktion von 2,3,4,6-Tetraphenyl-pyryliumsalz das 1,2,3,5-Tetraphenyl-benzol [28] in 62,5%iger Ausbeute erhalten.

Bei der Reaktion von Pentaphenyl-pyryliumsalz erhielt ich das Pentaphenyl-benzol [29] in 64%iger Ausbeute.

Ein Vergleich der bei dieser Reaktion erhaltenen Ausbeuten mit denen bei der Umsetzung in Aceton erhaltenen, läßt ersehen, daß bei dieser letzten Reaktion die Ausbeuten gestiegen sind, was vielleicht durch den größeren induktiven Effekt der Äthylgruppe erklärt werden kann.

	in Aceton	in Butanon
Tetraphenyl-benzol	58%	62,5%
Pentaphenyl-benzol	56%	64 %

VIII. Reaktion von Thiapyryliumsalzen mit Diäthylamin in Aceton

Nach den bis jetzt erwähnten Untersuchungen schien es mir interessant, die Reaktion von Thiapyryliumsalzen mit Diäthylamin in Aceton zu studieren. Da es bekannt ist, daß die Thiapyryliumsalze im allgemeinen andere Reaktionsabläufe [33),34)] zeigen als die Pyryliumsalze, konnte man den Reaktionsablauf bei dieser Umsetzung nicht voraussagen.

Die Reaktion wurde an folgenden Thiapyryliumsalzen untersucht:

2,4,6-Triphenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat

2,4,6-Tris-(4-methoxyphenyl)-thiapyrylium-tetrafluoroborat

2,4-Di-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat

2,6-Di-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat

2,3,4,6-Tetraphenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat

2,3,4,5,6-Pentaphenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat

a) Reaktion von 2,4,6-Triphenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

Aus dieser Umsetzung erhält man eine farblose kristalline Substanz in 19,5%iger Ausbeute, deren Schmelzpunkt (172°) und spektroskopische Daten sie als 1,3,5-Triphenyl-benzol[24] erkennen ließen.

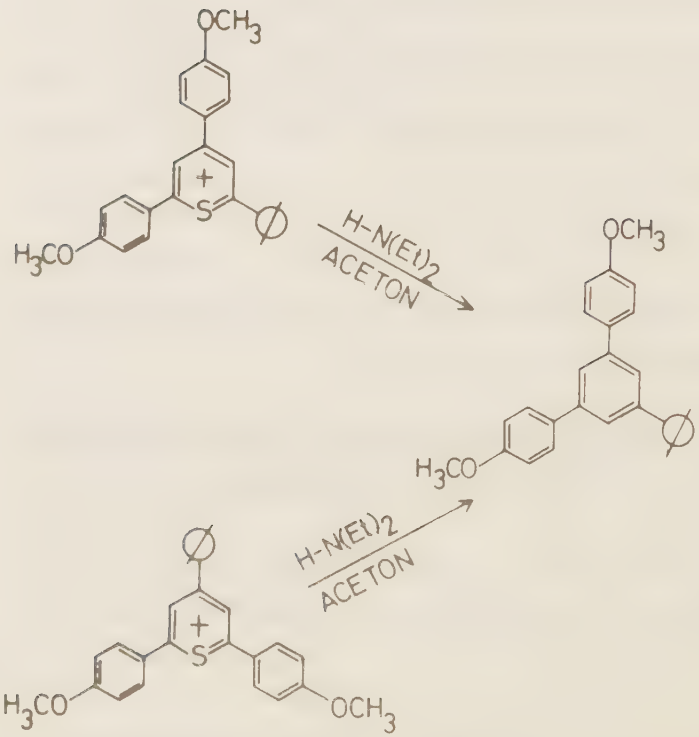
b) Reaktion von 2,4,6-Tris-(4-methoxyphenyl)-thiapyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

Die aus dieser Umsetzung in 26%iger Ausbeute erhaltene Substanz schmilzt bei 143°. Aufgrund seiner spektroskopischen Daten wurde sie als das bekannte 1,3,5-Tris-(4-methoxyphenyl)-benzol [31] identifiziert.

c) Reaktion von 2,4-Di-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl- und 2,6-Di-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

Aus diesen beiden Umsetzungen wurde in 20 und 21,3%iger Ausbeute dieselbe Verbindung isoliert. Sie schmilzt bei 136° und zeigt im Massenspektrum ein Molekulargewicht von 366. Massen-, IR- und NMR-Spektrum erlaubten mir, sie als das bekannte 1,3-Di-(4-methoxyphenyl)-5-phenyl-benzol [32] zu identifizieren.

Dieses Ergebnis ist der erste Hinweis auf den Ablauf der Reaktion von Thiapyryliumsalzen mit Diäthylamin in Aceton, wie das folgende Schema zeigt:



d) Reaktion von 2,3,4,6-Tetraphenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

Bei dieser Umsetzung wurde in 49,7%iger Ausbeute, das 1,2,3,5-Tetraphenyl-benzol [28] isoliert, der im Massenspektrum ein Molekulargewicht von 382 zeigt und bei 222-223° schmilzt. Der Mischschmelzpunkt mit autentischem

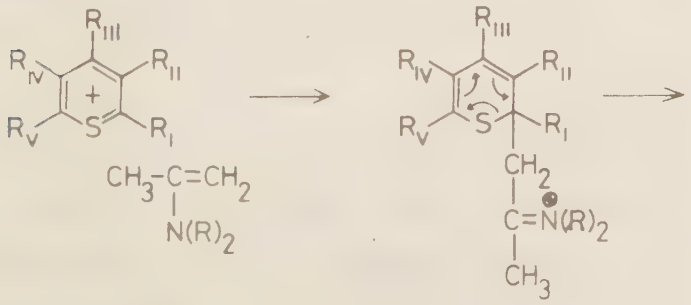
Material zeigte keine Depression.

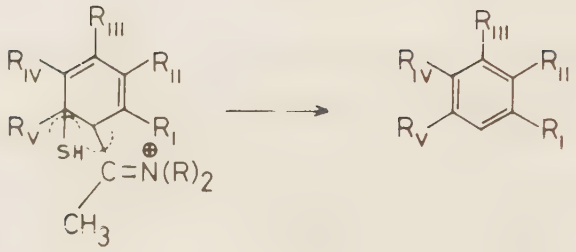
e) Reaktion von 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

Bei der Reaktion von 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton entsteht in 34%iger Ausbeute ein Produkt, das sich als Pentaphenyl-benzol [29] erwies.

IX. Zum Mechanismus der Reaktion von Thiapyryliumsalzen

Den Reaktionsablauf der Umsetzung von Thiapyryliumsalzen mit Diäthylamin in Aceton muß, aufgrund der erhaltenen Verbindungen ähnlich wie bei der Reaktion von 2,3,4,6-Tetra- und Pentaphenyl-pyryliumsalze formuliert werden:

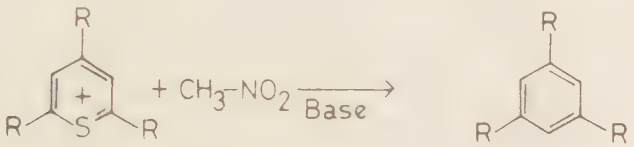




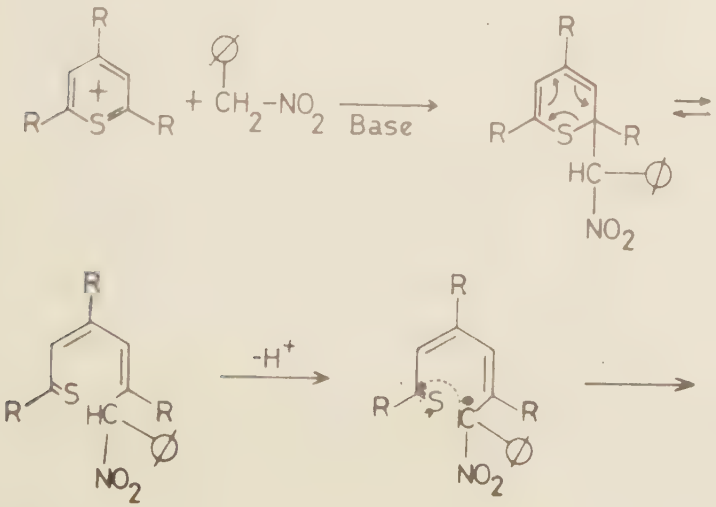
	R_I	R_{II}	R_{III}	R_{IV}	R_V
a)	$-C_6H_5$	-H	$-C_6H_5$	-H	$-C_6H_5$
b)	$-C_6H_4-OCH_3$	-H	$-C_6H_4-OCH_3$	-H	$-C_6H_4-OCH_3$
c)	$-C_6H_4-OCH_3$	-H	$-C_6H_5$	-H	$-C_6H_4-OCH_3$
d)	$-C_6H_4-OCH_3$	-H	$-C_6H_4-OCH_3$	-H	$-C_6H_5$
e)	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	-H	$-C_6H_5$
f)	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$

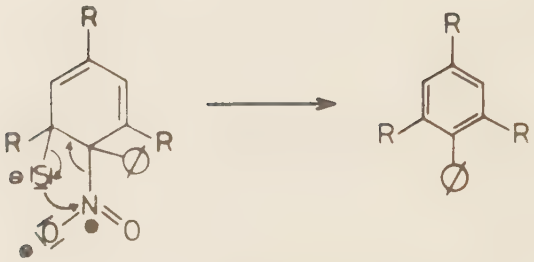
Ähnliche Reaktionen wurden auch von G. Mutz [33] und M. Soyka [34] beobachtet. G. Mutz versuchte die von K. Dimroth [35] gefundene Reaktion von Pyryliumsalzen mit Nitromethan in Basen auf die entsprechenden Thiapyryliumsalze zu übertragen. Er fand dabei, daß sich

keine Nitrobenzol-Derivate dabei bildeten, sondern die Benzol-Derivate, wie das folgende Schema zeigt:



Diese Reaktion wurde von M. Soyka näher untersucht. Am Beispiel der Reaktion von 2,6-Di-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Phenylnitromethan konnte er zeigen, daß der eine Kohlenstoffatom, der zur Bildung des Benzolringes eingebaut wird, von der Methylengruppe des Phenylnitromethans stammt. Der Mechanismus zur Bildung dieser Benzol-Derivate läuft vermutlich in folgender Weise ab:




R
R
R
⊖
N
O
R
R
R
∅

EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbemerkungen

Schmelzpunkte
wurden nicht korrigiert. Sie wurden mit dem Heizmikroskop RCH der Firma C. Reichert, Wien bestimmt.

Verbrennungsanalysen
sind bei Dr. O. Pfundt, Göttingen und bei Dr. H. Klamberg, Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn gemacht worden.

Infra-Rot-Spektren
sind mit den Spektrographen Beckmann IR-8 und Infracord aufgenommen. Sie wurden in Nujol gemessen.

Elektronen-Spektren
wurden mit dem Spektrographen CARY-14 vermessen.

NMR-Spektren
sind mit dem Gerät VARIAN S 60 A aufgenommen. Es wurde immer Deuterochloroform als Lösungsmittel verwendet.

Massenspektren
wurden mit dem Gerät CH-4 aufgenommen.

Beschreibung der Versuche

1. Reaktionen vom 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat

1.1. Reaktionen vom 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit verschiedenen sek. Aminen in Aceton

1.1.1. Mit Tris-(dimethylamino)-phosphin

5 mMol (2 g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat werden in 20 ml Aceton gelöst, dazu werden 3,65 mMol (0,8 g) Tris-(dimethylamino)-phosphin zugefügt und dann zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Das danach eingedampfte Reaktionsgemisch wird in Benzol aufgenommen und an Silicagel chromatographiert. Die erste Fraktion wird aus Methanol umkristallisiert und zeigt einen Schmelzpunkt von 131°, es handelt sich um das 3,5-Diphenyl-toluol. Die zweite Fraktion wird aus Äthanol/Wasser umkristallisiert, schmilzt bei 186° und ist das 2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol.

Ausbeuten: 3,5-Diphenyl-toluol 0,43 g (35% d.Th.)
2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol 0,85 g (49,4% d.Th.)

Analysen: 3,5-Diphenyl-toluol ($C_{19}H_{16}$)

Ber.: C = 93,42% ; H = 6,58%

Gef.: C = 93,40% ; H = 6,60%

2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol ($C_{26}H_{20}O$)

Ber.: C = 89,62% ; H = 5,79%

Gef.: C = 89,45% ; H = 5,71%

1.1.2. Mit Tris-(diäthylamino)-phosphin

5 mMol (2 g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat werden in 20 ml Aceton gelöst und mit 3 mMol (0,9 g) Tris-(diäthylamino)-phosphin versetzt, nach Kochen, Eindampfen und Chromatographieren wie bei 1.1.1. wird auch hier 3,5-Diphenyl-toluol und 2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol isoliert.

Ausbeuten: 3,5-Diphenyl-toluol 0,35 g (29% d.Th.)

2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol 0,80 g (46,0% d.Th.)

1.1.3. Mit Dimethylamin

Die Reaktion wird, mit 10 mMol (4 g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat und 22,25 mMol (3 g eine 33%ige wässrige Lösung) Dimethylamin in 40 ml Aceton, wie unter Abschnitt 1.1.1. durchgeführt. Nach Eindampfen und Chromatographieren erhält man folgende zwei Produkte: 3,5-Diphenyl-toluol und 2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol.

Ausbeuten: 3,5-Diphenyl-toluol 0,86 g (35% d.Th.)

2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol 1,73 g (49,6% d.Th.)

1.1.4. Mit Diäthylamin

25 mMol (10 g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat werden in 50 ml Aceton gelöst und mit 250 mMol (18 g) Diäthylamin versetzt. Nach Durchführung der Reaktion wie im Abschnitt 1.1.1. erhält man wiederum 3,5-Diphenyl-toluol und 2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol.

Ausbeuten: 3,5-Diphenyl-toluol 1,8 g (31% d.Th.)
2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol 4,0 g (47% d.Th.)

1.1.5. Mit Piperidin

Nach der bei 1.1.1. geschilderten Vorschrift wird diese Reaktion mit 10 mMol (4 g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat und 40 mMol (3,4 g) Piperidin in 40 ml Aceton ausgeführt. Es 3,5-Diphenyl-toluol und 2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol isoliert.

Ausbeuten: 3,5-Diphenyl-toluol 0,8 g (33% d.Th.)
2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol 1,6 g (46% d.Th.)

1.1.6. Mit Diisobutylamin

Diese Reaktion wird nach der bei 1.1.1. angegebenen Methode mit 10 mMol (4 g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat und 22,5 mMol (2,9 g) Diisobutylamin in 40 ml Aceton gemacht. Das 3,5-Diphenyl-toluol und das 2-Benzoyl-3,5-dipnenyl-

toluol werden in folgenden Ausbeuten erhalten:
Ausbeuten: 3,5-Diphenyl-toluol 0,60 g (25% d.Th.)
2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol 1,46 g (42% d.Th.)

1.1.7. Mit Diisopropylamin

Nach der bei 1.1.1. geschilderten Vorschrift wird diese Reaktion mit 10 mMol (4 g) 2,4,6-triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat und 23,7 mMol (2,4 g) Diisopropylamin in 40 ml Aceton ausgeführt. Es werden 3,5-Diphenyl-toluol und 2-Benzoyl-3,5-dipnenyl-toluol isoliert.
Ausbeuten: 3,5-Diphenyl-toluol 0,27 g (11% d.Th.)
2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol 0,55 g (16% d.Th.)

1.2. Reaktion von 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit verschiedenen Konzentrationen an Diäthylamin in Aceton

1.2.1. Verhältnis Pyryliumsalz zu Diäthylamin 1 : 0,1

Die Reaktion von 10 mMol (4 g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit 1 mMol (0,075 g) Diäthylamin in 40 ml Aceton, wie bei 1.1.1. durchgeführt, ergab 3,5-Diphenyl-toluol und 2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol.
Ausbeuten: 3,5-Diphenyl-toluol 0,25g (5,2% d.Th.)
2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol 0,12g (3,5% d.Th.)

1.2.2. Verhältnis Pyryliumsalz zu Diäthylamin 1 : 1

Bei der, wie in Abschnitt 1.1.1. durchgeführten Reaktion von 10 mMol (4 g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit 10 mMol (0,75 g) Diäthylamin in 40 ml Aceton, werden 3,5-Diphenyl-toluol und 2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol gefunden.

Ausbeuten: 3,5-Diphenyl-toluol 0,4 g (16,6% d.Th.)
2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol 0,6 g (17,2% d.Th.)

1.2.3. Verhältnis Pyryliumsalz zu Diäthylamin 1 : 2

Die Umsetzung wird mit 10 mMol (4 g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat und mit 20 mMol (1,5 g) Diäthylamin in 40 ml Aceton, wie im Abschnitt 1.1.1. ausgeführt.

Ausbeuten: 3,5-Diphenyl-toluol 0,72 g (30% d.Th.)
2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol 1,3 g (37% d.Th.)

1.2.4. Verhältnis Pyryliumsalz zu Diäthylamin 1 : 4

10 mMol (4 g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat und 40 mMol (2,95 g) Diäthylamin in 40 ml Aceton. Die Reaktion verläuft wie bei 1.1.1. geschildert.

Ausbeuten: 3,5-Diphenyl-toluol 0,75 g (31% d.Th.)
2-Benzoyl-3,5-diphenyl-toluol 1,73 g (49,7% d.Th.)

1.5. Reaktion von 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in verschiedenen Lösungsmitteln

1.5.1. In Hexadeuteroaceton

5 mMol (2 g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat werden mit 5 ml Hexadeuteroaceton vermischt und mit 20 mMol (1,5 g) Diäthylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Nachher wird eingedampft und in Benzol aufgenommen. Durch Chromatographieren an Silicagel mit Benzol werdene folgende Fraktionen isoliert: Die Erste die nach Umkristallisieren aus Methanol einen Schmelzpunkt von 131° zeigt. Es handelt sich um das 1-(Trideuteromethyl)-3,5-diphenyl-benzol. Die zweite Fraktion, aus Äthanol/Wasser umkristallisiert, zeigt einen Schmelzpunkt von 186°. Es handelt sich hierbei um das 1-(Trideuteromethyl)-2-benzoyl-3,5-diphenyl-benzol.

Ausbeuten: 1-(Trideuteromethyl)-3,5-diphenyl-benzol 0,27 g (22% d.Th.)

1-(Trideuteromethyl)-2-benzoyl-3,5-diphenyl-benzol 0,59 g (34% d.Th.)

1.3.2. In Butanon

Die Reaktion wird mit den Mengen, 10 mMol (4 g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat, 40 mMol (2,95 g) Diäthylamin und 40 ml Butanon, wie unter 1.1.1. ausgeführt. Die aus der Chromatographie erhaltenen zwei Fraktionen werden aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Die erste Fraktion, 1-Äthyl-3,5-diphenyl-benzol, zeigt einen Schmelzpunkt von 52°. Das als zweite Fraktion erhaltene 1-Äthyl-2-benzoyl-3,5-diphenyl-benzol schmilzt bei 127°.

Ausbeuten: 1-Äthyl-3,5-diphenyl-benzol
0,78 g (30% d.Th.)

1-Äthyl-2-benzoyl-3,5-diphenyl-benzol
1,5 g (41% d.Th.)

1.3.3. In Acetophenon

10 mMol (4 g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat werden mit 40 ml Acetophenon gemischt, mit 40 mMol (2,95 g) Diäthylamin versetzt und zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Danach wird das Reaktionsgemisch von überschüssigen Acetophenon und Diäthylamin durch Destillation in Vakuum getrennt. Der Rückstand der Destillation wird in Benzol aufgenommen und an Silicagel mit Benzol chromatographiert. Die erste, aus Methanol umkristallisierte Fraktion ist 1,3,5-Triphenyl-benzol vom

Schmelzpunkt 172°. Die zweite auch aus Methanol umkristallisierte ist 2,4,6-Triphenyl-benzophenon vom Schmelzpunkt 166°.

Ausbeuten: 1,3,5-Triphenyl-benzol 2,37 g (12% d.Th.)
2,4,6-Triphenyl-benzophenon 2,55 g (13% d.Th.)

1.3.4. In Acetaldehyd

10 mMol (4 g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat werden in 40 ml Acetaldehyd mit 40 mMol (2,95 g) Diäthylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden am Rückfluß (mit Eiswasser gekühlt) gekocht, eingedampft und in Benzol aufgenommen. Durch Chromatographieren an Silicagel mit Benzol werden aus diesem Gemisch 1,3-Diphenyl-benzol (Schmp. 85°) und 2,4-Diphenyl-benzophenon (Schmp. 111°) ernalten.

Ausbeuten: 1,3-Diphenyl-benzol 0,6 g (26,6 d.Th.)
2,4-Diphenyl-benzophenon 1,3 g (39,6 d.Th.)

1.3.5. In Propionaldehyd

10 mMol (4 g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat werden in 40 ml Propionaldehyd mit 40 mMol (2,95 g) Diäthylamin versetzt und zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird von überschüssigen Propionaldehyd und Diäthylamin durch Destillation getrennt. Der Rückstand

der Destillation wird in Benzol aufgenommen und an Silicagel chromatographiert. Die erste Fraktion dieser Chromatographie ist 2,4-Diphenyl-toluol (Schmp. 46°) und die Zweite 2,4-Diphenyl-5-benzoyl-toluol (Schmp. 93°).

Ausbeuten: 2,4-Diphenyl-toluol 0,97 g (40% d.Th.)
2,4-Diphenyl-5-benzoyl-toluol 1,6 g (46% d.Th.)

2. Darstellung von 2,4-Diphenyl-6-methyl-benzhydrol

In einem Kolben mit Kühler und Rührer werden 0,7 g (18,4 mMol) $LiAlH_4$ in 50 ml trockenen Äther gelöst, dazu wird langsam eine Lösung von 3,5 g (10 mMol) 2,4-Diphenyl-6-methyl-benzophenon in trockenen Äther zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch eine Stunde am Rückfluß gekocht. Unter Kühlung im Eisbad und unter starkem Rühren wird mit Eiswasser hydrolisiert bis kein Wasserstoff mehr entsteht. Man verdünnt mit der gleichen Menge an 10%iger H_2SO_4, damit sich der $Al(OH)_3$-Niederschlag löst. In einem Scheidetrichter trennt man die ätherische Lösung und extrahiert dreimal mit Äther. Die vereinigten ätherischen Phasen werden mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Einengen am Rotavapor erhält man 2,5 g einer weißen Substanz vom Schmelzpunkt 103 - 104°.

Ausbeute: (71% d.Th.)

Analyse : 2,4-Diphenyl-6-methyl-benzhydrol

($C_{26}H_{22}O$) Ber.: C = 89,1% ; H = 6,3%

Gef.: C = 89,3% ; H = 6,04%

3. Darstellung von 1-Methyl-3,9-diphenyl-fluoren

Beim Erhitzen einer benzolischen Lösung von 1 g (2,85 mMol) 2,4-Diphenyl-6-methyl-benzhydrol mit einem Überschuß an Jodwasserstoffsäure erhält man 0,825 g von 1-Methyl-3,9-diphenyl-fluoren. Schmelzpunkt 123 - 123,5°.

Ausbeute: (87,3% d.Th.)

Analyse : ($C_{26}H_{20}$)

Ber.: C = 93,97% ; H = 6,02%

Gef.: C = 93,90% ; H = 6,04%

4. Reaktion von 2,4,6-Tris-(4-chlorophenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

10 mMol (5 g) 2,4,6-Tris-(4-chlorophenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat werden in 40 ml Aceton gelöst und mit 40 mMol (2,95 g) Diäthylamin versetzt. Nach zwei stündigen Kochen am Rückfluß wird das Reaktionsgemisch eingedampft, in Benzol aufgenommen und an Silicagel chromatographiert. Die erste Fraktion ist das 3,5-Di-(4-chlorophenyl)-toluol (Schmp. 175°) und die

zweite das 2-(4-Chlorobenzoyl)-3,5-di-(4-chlorophenyl)-toluol (Schmp. 122 - 124°).

Ausbeuten: 3,5-Di-(4-chlorophenyl)-toluol 1 g (31% d.Th.)

2-(4-Chlorobenzoyl)-3,5-di-(4-chlorophenyl)-toluol 2,23 g (50% d.Th.)

Analyse : 2-(4-Chlorobenzoyl)-3,5-di-(4-chlorophenyl)-toluol ($C_{26}H_{17}Cl_3O$)

Ber.: C = 69,02% ; H = 3,78% ; Cl = 23,56%

Gef.: C = 68,80% ; H = 3,99% ; Cl = 24,00%

5. Reaktion von 2,6-Di-(4-chlorophenyl)-4-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

Die Reaktion wird nach allgemeiner Vorschrift 1.1.1. mit 10 mMol (4,7 g) 2,6-Di-(4-chlorophenyl)-4-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat und 40 mMol (2,95 g) Diäthylamin in 40 ml Aceton, durchgeführt. Man erhält 3-Phenyl-5-(4-chlorophenyl)-toluol vom Schmelzpunkt 100 - 101° und 2-(4-Chlorobenzoyl)-3-phenyl-5-(4-chlorophenyl)-toluol vom Schmelzpunkt 158°.

Ausbeuten: 3-Phenyl-5-(4-chlorophenyl)-toluol 0,71 g (27% d.Th.)

2-(4-Chlorobenzoyl)-3-phenyl-5-(4-chlorophenyl)-toluol 1,82 g (44% d.Th.)

6. Reaktion von 2,6-Diphenyl-4-(4-chlorophenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

Bei dieser Reaktion, die mit 10 mMol (4,3 g) 2,6-Diphenyl-4-(4-chlorophenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat und 40 mMol (2,95 g) Diäthylamin in 40 ml Aceton nach allgemeiner Vorschrift 1.1.1. durchgeführt wird, entsteht 3-Phenyl-5-(4-chlorophenyl)-toluol (Schmp. 100 - 101°) und 2-Benzoyl-3-(4-chlorophenyl)-5-phenyl-toluol (Schmp. 183°).

Ausbeuten: 3-Phenyl-5-(4-chlorophenyl-toluol 0,65 g (23% d.Th.)

2-Benzoyl-3-(4-chlorophenyl)-5-phenyl-toluol 1,02 G (27,5% d.Th.)

7. Reaktion von 2,4,6-Tris-(4-methoxyphenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

10 mMol (4,9 g) 2,4,6-Tris-(4-methoxyphenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat werden mit 40 ml Aceton gemischt und mit 40 mMol (2,95 g) Diäthylamin versetzt. Nach zweistündigem Kochen am Rückfluß, wird das Reaktionsgemisch eingedampft und in Äthanol aufgenommen. Die so gebildete kristalline Masse wird abgesaugt, in Benzol gelöst und an Silicagel chromatographiert.

Die erste Fraktion dieser Chromatographie ist das bei 141° schmelzende 3,5-Di-(4-methoxyphenyl)-toluol und die zweite das 2-(4-Methoxybenzoyl)-3,5-di-(4-methoxyphenyl)-toluol, das bei 148° schmilzt.

Ausbeuten: 3,5-Di-(4-methoxyphenyl)-toluol 0,81 g (27% d.Th.)

2-(4-Methoxybenzoyl)-3,5-di-(4-methoxyphenyl)-toluol 2,15 g (49% d.Th.)

8. Reaktion von 2,6-Di-(4-methoxyphenyl)-4-phenylpyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

10 mMol (4,6 g) 2,6-Di-(4-methoxyphenyl)-4-phenylpyrylium-tetrafluoroborat werden in 40 ml Aceton gelöst. Dazu gibt man 40 mMol (2,95 g) Diäthylamin und kocht zwei Stunden am Rückfluß. Danach wird das Reaktionsgemisch eingedampft, in Äthanol aufgenommen und die so gebildete kristalline Masse abgesaugt. Nach Lösen der kristallinen Masse in Benzol wird sie an Silicagel chromatographiert. Man erhält 3-Phenyl-5-(4-methoxyphenyl)-toluol vom Schmelzpunkt 113° und 2-(4-Methoxybenzoyl)-3-phenyl-5-(4-methoxyphenyl)-toluol vom Schmelzpunkt 133°.

Ausbeuten: 3-Phenyl-5-(4-methoxyphenyl)-toluol 0,55 g (21% d.Th.)

2-(4-Methoxybenzoyl)-3-phenyl-5-(4-methoxyphenyl)-toluol 1,6 g (39% d.Th.)

9. Reaktion von 2,6-Diphenyl-4-(4-methoxyphenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

10 mMol (4,3 g) 2,6-Diphenyl-4-(4-methoxyphenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat werden in 40 ml Aceton gelöst und mit 40 mMol (2,95 g) Diäthylamin versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird wie bei 7. behandelt. Es werden 3-Phenyl-5-(4-methoxyphenyl)-toluol (Schmp. 113°) und 2-Benzoyl-3-(4-methoxyphenyl)-5-phenyl-toluol (Schmp. 163°) erhalten.

Ausbeuten: 3-Phenyl-5-(4-methoxyphenyl)-toluol 0,40 g (13% d.Th.)

2-Benzoyl-3-(4-methoxyphenyl)-5-phenyl-toluol 1,80 g (47% d.Th.)

10. Reaktion von 2,3,4,6-Tetraphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

10 mMol (4,7 g) 2,3,4,6-Tetraphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat werden in 40 ml Aceton gelöst, mit 40 mMol (2,95 g) Diäthylamin versetzt. Die Reaktion wird wie unter Abschnitt 1.1.1. durchgeführt. Aus der Chromatographie erhielt ich

als einzige kristallisierte Verbindung 1,2,3,5-Tetraphenyl-benzol vom Schmelzpunkt 222 - 223°.

Ausbeute: 1,2,3,5-Tetraphenyl-benzol
2,23 g (58% d.Th.)

11. Reaktion von 2,3,4,6-Tetraphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Butanon

Die Reaktion wird nach allgemeiner Vorschrift, Abschnitt 1.1.1.,mit folgenden Mengen, 10 mMol (4,7 g) 2,3,4,6-Tetraphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat, 40 mMol (2,95 g) Diäthylamin und 40 ml Butanon, durchgeführt. Es wird wiederum nur 1,2,3,5-Tetraphenyl-benzol isoliert.

Ausbeute: 1,2,3,5-Tetraphenyl-benzol
2,40 g (62,5% d.Th.)

12. Reaktion von 2,3,4,6-Tetraphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Propionaldehyd

Die Reaktion wird mit 10 mMol (4,7 g) 2,3,4,6-Tetraphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat und 40 mMol (2,95 g) Diäthylamin in 40 ml Propionaldehyd nach allgemeiner Vorschrift, Abschnitt 1.1.1., durchgeführt. Man erhält 2,3,4,6-Tetraphenyl-toluol (Schmp. 124°).

Ausbeute: 2,3,4,6-Tetraphenyl-toluol
1,05 g (26,5% d.Th.)

Analyse: 2,3,4,6-Tetraphenyl-toluol ($C_{31}H_{24}$)

Ber.: C = 93,90% ; H = 6,10%

Gef.: C = 93,67% ; H = 6,32%

13. Reaktion von 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

10 mMol (5,5 g) 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat werden in 40 ml Aceton nach allgemeiner Vorschrift, Abschnitt 1.1.1., mit 40 mMol (2,95 g) Diäthylamin umgesetzt. Es entsteht das bei 245° schmelzende Pentaphenyl-benzol.

Ausbeute: Pentaphenyl-benzol 2,54 g (56% d.Th.)

14. Reaktion von 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Butanon

Die Reaktion wird nach derselben Vorschrift und mit denselben Mengen durchgeführt wie 13., aber mit 40 ml Butanon statt 40 ml Aceton. Man erhält wiederum Pentaphenyl-benzol.

Ausbeute: Pentaphenyl-benzol 2,90 g (64% d.Th.)

15. Reaktion von 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Propionaldehyd

Aus der Reaktion von 10 mMol (5,5 g) 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat mit

40 mMol (2,95 g) Diäthylamin in 40 ml Propionaldehyd nach allgemeiner Vorschrift, Abschnitt 1.1.1., wird Pentaphenyl-toluol vom Schmelzpunkt 284° isoliert, das sich mit dem bereits bekannten Pentaphenyl-toluol als identisch erwies.

Ausbeute: Pentaphenyl-toluol 1,97 g (43% d.Th.)

16. Reaktion von 2,3,4,6-Tetraphenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

10 mMol (4,9 g) 2,3,4,6-Tetraphenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat werden in 40 ml Aceton gelöst und mit 40 mMol (2,95 g) Diäthylamin versetzt. Danach wird zwei Stunden am Rückfluß gekocht, eingekampft, in Benzol aufgenommen und an Silicagel chromatographiert. Man erhält das bei 222 - 223° schmelzende 1,2,3,5-Tetraphenyl-benzol.

Ausbeute: 1,2,3,5-Tetraphenyl-benzol
1,90 g (49,7% d.Th.)

17. Reaktion von 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

10 mMol (5,7 g) 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat werden in 40 ml Aceton mit 40 mMol (2,95 g) Diäthylamin nach der in Ab-

schnitt 1.1.1. angegebenen Vorschrift umgesetzt. Es wird das Pentaphenyl-benzol isoliert.

Ausbeute: Pentyphenyl-benzol 1,55 g (34% d.Th.)

18. Reaktion von 2,4,6-Tripnenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

Die nach allgemeiner Vorschrift, Abschnitt 1.1.1., durchgeführte Reaktion von 10 mMol (4,1 g) 2,4,6-Triphenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat mit 40 mMol (2,95 g) Diäthylamin in 40 ml Aceton, ergibt 1,3,5-Triphenyl-benzol vom Schmelzpunkt 172°.

Ausbeute: 1,3,5-Triphenyl-benzol
0,59 g (19,5% d.Th.)

19. Reaktion von 2,4,6-Tris-(4-methoxyphenyl)-thiapyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

10 mMol (5 g) 2,4,6-Tris-(4-methoxyphenyl)-thiapyrylium-tetrafluoroborat werden mit 40 mMol (2,95 g) Diäthylamin in 40 ml Aceton nach der in Abschnitt 1.1.1. geschilderten Vorschrift versetzt und aufgearbeitet. Man erhält 1,3,5-Tris-(4-methoxyphenyl)-benzol vom Schmp. 143°.

Ausbeute: 1,3,5-Tris-(4-methoxyphenyl)-benzol
1,02 g (26% d.Th.)

20. Reaktion von 2,4-Di-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

10 mMol (3,8 g) 2,4-Di-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat werden in 40 ml Aceton gelöst und mit 40 mMol (2,95 g) Diäthylamin umgesetzt. Bei dieser Reaktion, die nach der bei Abschnitt 1.1.1. angegebenen Vorschrift durchgeführt wird, entsteht das 1,3-Di-(4-methoxyphenyl)-5-phenyl-benzol vom Schmelzpunkt 136°.

Ausbeute: 1,3-Di-(4-methoxyphenyl)-5-phenyl-benzol 0,73 g (20% d.Th.)

21. Reaktion von 2,6-Di-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat mit Diäthylamin in Aceton

Bei dieser Reaktion, die nach der gleichen Methode und mit den gleichen Mengen wie 20. ausgeführt wird, erhält man dieselbe Verbindung, 1,3-Di-(4-methoxyphenyl)-5-phenyl-benzol.

Ausbeute: 1,3-Di-(4-methoxyphenyl)-5-phenyl-benzol 0,75 g (21,3% d.Th.)

LITERATURVERZEICHNIS

1) O.Diels u. K.Alder, Chem.Ber. 60, 716
2) R.M.Anker u. A.H.Cook, J.chem.Soc.(London) 1946,p117
3) G.Köbrich, Liebig Ann.Chem. 648, 114-123
4) R.Lombart et al., Bull.Soc.chim.France, 1958,1458-62
5) R.Lombart et al., Bull.Soc.chim.France, 1960,1528-33
6) W.Schroth u. G.Fischer, Z.Chem. 4,(8),281-92 (1964)
7) I.G.Ryss u. D.B.Donskaya, Zh.Neorgan.Khim. 5,2251(1960)
C.A. 57, 408c(1962)
8) Stobbe,Heun, Chem.Ber. 34,1959
C.Gastaldi, Gazz.Chim.Ital. 50, 71-81
9) H.Kessler,A.Moosmayer u. A.Ricker, Tetrahedron,
25,(2),287-93(1969)
10) M.Saure, Dissertation, Marburg 1958
11) V.Meyer, Chem.Ber. 23, 2408
12) A.Hantzsch, Chem.Ber. 23, 2769
13) F.Baum, Chem.Ber. 28, 3207
14) V.Meyer, Chem.Ber. 29, 830, 2504
15) H.Meerwein, Chem.Ber. 53, 1829-1835
16) C.Gastaldi,Cherchi, Gazz.Chim.Ital. 45,II,257,265
17) C.Gastaldi, Gazz.Chim.Ital. 45,II, 271
18) R.Gompper, O.Christmann, Angew.Chem. 71,32(1959)
R.Gompper, O.Christmann, Chem.Ber. 94,1784,96(1961)
19) K.Dimroth u. G.Neubauer, Chem.Ber. 92,2042-45(1959)
20) K.Dimroth u. G.Neubauer, Chem.Ber. 92,2046-51(1959)
21) G.Märkl u. H.Baier, Tetrahedron Letters 41,4379-82
(1968)
22) R.Maurel, J.M.Boquet u. J.E.Germain
Bull.Soc.chim.France,1966(3)1012
23) D.Ivanov u. I.Ivanov, Chem.Ber. 77B,173(1944)
D.Ivanov,C.Ivanov u. C.Ivanov,
Annuaire univ. Sofia Faculte sci. Livre 2,45,157-75
C.A. 42,1969b

24) Knoll & Co. Chem. Zentralblatt, 1912 II, 1084
25) C.K.Bradsher u. I.Swerliebe, J.Amer.chem.Soc.72,4189 (1950)
26) Schultz, Liebig Ann.Chem. 174, 233
27) Khr.Dimitrov, Tsv.Bezukhanova, G.Berdankova Compt.Rend.Acad.Bulgari sci. 19,(6) 507-10 (1966) C.A. 65, 13575 h
28) K.Dimroth u. G.Neubauer, Chem.Ber. 92, 2042 (1959)
29) I.G.Farben A.G.(W.Dilthey) C.A.31,P 2708,32,P 3674 C.F.H.Allen, A.Bell, J.Amer.chem.Soc.61,521-2(1939)
30) J.J.Dudkowski, E.I.Becker, J.org.Chemistry,17,201-6 (1952)
31) Schneider,Seebach, Chem.Ber. 54, 2299 v.Duzee,Adkins, J.Amer.chem.Soc. 57, 150 (1933) Hariharan,Sudborough, J.Indian Inst.sci. (A)8, 214 Hariharan,Sudborough, Chem.Zentralblatt,1926 I,72
32) W.Schneider, G.Gramms Chem.Ber. 69,2543 (1936)
33) G.Mutz Diplomarbeit, Marburg 1958
34) M.Soyka, Dissertation, Marburg 1967
35) K.Dimroth, K.H.Wolf, Newer Methods of Preparative Organic Chemistry 3,357, Academic Press Inc.,N.Y.1964

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. K. Dimroth,

unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit entstand, danke ich sehr herzlich für seine wertvollen Ratschläge und die stets grosszügige Förderung und Unterstützung.

Lebenslauf

Am 28. Juni 1941 wurde ich als Sohn des o. Professors des Rechts Dr. Felipe González Vicen und seiner Ehefrau Ruth, geb. Dörner, in Berlin geboren.
Nach dem Besuch der Grundschule in La Laguna (Tenerife) war ich von 1951 bis 1959 Schüler des Realgymnasiums von Santa Cruz de Tenerife, wo ich 1959 die Reifeprüfung ablegte. Im gleichen Jahr nahm ich das Studium der Chemie an der Universität von La Laguna (Tenerife) auf. Im Juni 1966 erhielt ich den Grad eines Diplomchemikers mit dem Prädikat "ausgezeichnet".
Seit Oktober 1966 arbeitete ich bei Herrn Professor Dr. K. Dimroth im Institut für Organische Chemie der Philipps-Universität Marburg an der Anfertigung der vorliegenden Dissertation.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:
Arevalo-Medina, Aurich, Bär, Castro-Brzezicki, Civit-Breu, Dimroth, González-González, Karlson, Kirmse, Kuhn, Mahr, Maynar-Dúpla, Musso, Nöth, Pino-Perez, Reichardt, Rodriguez de los Rios, Sansoni, Schmid, Serrano-Berges, Witzel, Zilliken.